



Дворкін Л. Й.



Бабич Є.М.



Житковський В.В.

Дворкін Л. Й., доктор технічних наук, професор,
Бабич Є. М., д.т.н., доктор технічних наук, професор,
Житковський В. В., кандидат технічних наук, доцент,
 Національний університет водного господарства та природокористування, вул Соборна, 11, м. Рівне, 33028,

L. Dvorkin, Doctor of technical sciences, Professor,
E. Babich, Ph.D, Doctor of technical sciences, Professor,
V. Zhitkovsky, Ph.D, Associate professor,
 National University of Water and Environmental Engineering
 st. Soborna, 11, Rivne, 33028,

ШВИДКОТВЕРДНУЧІ ВИСОКОМІЦНІ БЕТОНИ З ПОЛІКАРБОКСИЛАТНИМИ СУПЕРПЛАСТИФІКАТОРАМИ

БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫЕ БЕТОНЫ С ПОЛИАРБОКСИЛАТНЫМИ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРАМИ FAST-HARDENING HIGH-STRENGTH CONCRETES WITH POLYCARBOXYLATE SUPERPLASTICIZERS

Анотація. В статті показано, що при підвищенні ступеня гідратації цементу при значеннях водоцементного відношення 0,25...0,3 забезпечується висока рання міцність цементного каменю і бетону.

Високоміцні бетони з підвищеною міцністю через 12 год. – 1 доба на цементах загальнобудівельного призначення I і II типів при рухомості бетонної суміші 20...24 см можна отримати при введенні добавок-суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу. Додатковий позитивний ефект на ранню міцність бетону забезпечується при введенні добавок прискорювачів тверднення. При тривалому твердінні бетонів з В/Ц = 0,25 і добавками суперпластифікаторів спадів міцності не спостерігається.

Ключові слова: високоміцні бетони, рання міцність, суперпластифікатори, ступінь гідратації.

Анотация. В статье показано, что при повышении степени гидратации цемента при значениях водоцементного отношения 0,25...0,3 обеспечивается высокая ранняя прочность цементного камня и бетона.

Высокопрочные бетоны с повышенной прочностью через 12 час – 1 сут на цементах общестроительного назначения I и II типов при подвижности бетонной смеси 20...24 см можно получить при введении добавок суперпластификаторов поликарбоксилатного типа. Дополнительный положительный эффект на раннюю прочность бетона обеспечивается при введении добавок ускорителей твердения. При длительном твердении бетонов с В/Ц = 0,25 и добавками-суперпластификаторов спадов прочности не наблюдается.

Ключевые слова: высокопрочные бетоны, ранняя прочность, суперпластификаторы, степень гидратации.

Annotation. The paper is showed that with the increase in the degree of cement hydration at values 0.25...0.3 of water-cement ratio, a high early strength of cement stone and concrete is ensured.

High-strength concretes with increased strength after 12 hours – 1 day on cements of general purpose I and II types with fluidity of a concrete mixture of 20...24 cm can be obtained by adding superplasticizers additives of polycarboxylate type. An additional positive effect on the early strength of concrete is provided when adding additives to hardening accelerators. With prolonged hardening of concretes with W/C = 0.25 and additives-superplasticizers, the strength decreases are not observed.

Keywords: high-strength concretes, early strength, superplasticizers, hydration degree.

Розвиток бетонознавства наприкінці ХХ та на початку ХХІ ст. дозволив визначити основні шляхи отримання високоміцних бетонів (ВМБ) [1]. Для важких бетонів вирішальне значення мають забезпечення високої міцності цементного каменю (когезійний фактор) і міцності контактної зони між цементним каменем і заповнювачами (адгезійний фактор).

Не зважаючи на численні дослідження різних технологічних аспектів отримання високоміцних бетонів, ця проблема є далеко не вирішеною, зокрема:

- недостатньо чіткі рекомендації розроблені щодо застосування для отримання ВМБ цементів загальнобудівельного призначення, в т.ч. цементів з мінеральними добавками;
- недостатні порівняльні дослідження впливу різних суперпластифікуючих добавок, в т.ч. нового покоління на міцнісні властивості та кінетику наростання міцності ВМБ.
- залишається актуальною розробка технологічних шляхів збільшення ранньої міцності ВМБ у віці до 1 доби.

Дослідженнями і технологічною практикою доведено, що основним напрямком підвищення міцності бетонів є зниження водоцементного відношення (В/Ц) [2]. Цей висновок впливає з відомої фізичної залежності міцності твердих тіл від їх пори-

стості. В загальному вигляді цю залежність можна виразити степеневою функцією:

$$f_{cm} = f_0 (1 - P)^n \quad (1)$$

де P – пористість; n – показник степеня, що враховує особливості структури матеріалів; f_0 – міцність безпористого матеріалу.

При заміні пористості на величину відносної густини бетону $d_6 = 1 - P$ формула (1) набуває вигляду:

$$f_{cm} = f_0 d_6^n \quad (2)$$

При постійних заповнювачах і незмінному їх вмісті відносна густина бетону (d_6) пропорційна відносній густині цементного каменю $d_{ц.к.}$

Однозначний зв'язок відносної густини цементного каменю $d_{ц.к.}$ з В/Ц [3] має місце при постійних значеннях ступеня гідратації цементу (α) і його густини (ρ_u):

$$d_{ц.к.} = \frac{1 + 0,23\alpha\rho_u}{1 + \rho_u \text{ В/Ц}}, \quad (3)$$

За Т. Пауерсом [4] міцність зразків цементного каменю при стиску $f_{ц.к.}$, що тверділи в нормальних умовах, відповідає рівнянню:

$$f_{ц.к.} = AX^n \quad (4)$$

де A – константа, що характеризує міцність цементного гелю ($A \approx 240$ МПа), n – коефіцієнт, обумовлений особливостями цементу ($n = 2,6 \dots 3$); X – структурний критерій.

Структурний критерій X характеризує концентрацію продуктів гідратації цементу в просторі доступному для цих речовин.

$$X = \frac{K_z V_{п.ц} \alpha}{V_{п.ц} \alpha} + B/C = \frac{0,647\alpha}{0,319\alpha} + B/C, \quad (5)$$

де $K_z = 2,09 \dots 2,2$ – коефіцієнт збільшення об'єму продуктів гідратації; $V_{п.ц}$ – питомий об'єм цементу ($V_{п.ц} = 1/\rho_c = 0,319$ см³/г).

Розрахункові значення міцності цементного каменю, обчислені за формулою Т.Пауерса при різних значеннях B/C і α , наведені в табл. 1.1.

Таблиця 1.

Міцність цементного каменю залежно від B/C і α

B/C	α	Міцність цементного каменю за формулою (4)	B/C	α	Міцність цементного каменю за формулою (4)
0,2	0,2	32,7	0,3	0,2	13,3
	0,3	73,8		0,3	32,7
	0,5	178,6		0,5	9,8
				0,7	160,1
0,25	0,2	20,1	0,35	0,2	9,3
	0,3	47,7		0,3	23,4
	0,5	124,0		0,5	67,3
				0,7	124,0

З них випливає, що при гранично низьких значеннях B/C великі можливості для збільшення міцності цементного каменю відкриваються вже при порівняно невеликому збільшенні ступеня гідратації цементу α . Наприклад,

перехід від $\alpha = 0,2$ до $\alpha = 0,3$ при $B/C = 0,2$ дозволяє довести міцність цементного каменю $f_{ц.к.}$ до 73,8 МПа, в той час як при $B/C = 0,3$ розрахункові значення $f_{ц.к.}$ при $\alpha = 0,3$ складають лише 32,7 МПа, тобто більш ніж в 2 рази нижчі.

Про більш високий приріст міцності цементного каменю з низькими значеннями B/C при порівняно невеликому збільшенні ступеня гідратації свідчать відомі експериментальні дані [4]. Наприклад, відповідно до даних Ф. Лохера [5] при $B/C = 0,2$ зі збільшенням α від 0,1 до 0,2 міцність цементного каменю при стиску зростає з 30 до 55 МПа, а вже при $B/C = 0,3$ – тільки з 15 до 25 МПа. Цей висновок має принципове значення для розробки технології високоміцних швидкотверднучих бетонів.

Збільшення ступеня гідратації цементу і, відповідно, міцності цементного каменю в ранні терміни твердіння при певному хіміко-мінералогічному складі досягається комплексом відомих технологічних прийомів і, перш за все, збільшенням його питомої поверхні за рахунок збільшення під час помелу вмісту найбільш тонких частинок (менше 5...10 мкм), а також введенням добавок прискорювачів твердіння [6].

У табл. 2 наведені експериментальні дані щодо впливу на ранню міцність цементного каменю починаючи вже з 12 год тверднення в нормальних умовах при низьких значеннях B/C зміни тонкості помелу та типу цементу. Застосовували портландцементи ПЦ І-500Н та ПЦ ІІ/А-Ш-500 (ПАТ «Волинь-Цемент») з розрахунковим мінералогічним складом клінкеру: C_3S – 68,4%, C_2S – 13,05%, C_3A – 7,05%, C_4AF – 11,5%. Вихідна питома поверхня цементу $S_{пит} = 350$ м²/кг. Міцність цементу при стиску в умовах нормального твердіння (для ПЦІ та ПЦІІ, відповідно) через 2 доби – 38,7 та 36,4 МПа, 7 діб – 41,1 та 40,4 МПа, 28 діб – 53,1 та 51,9 МПа.

Для визначення показників міцності виготовляли зразки-кубики з цементного тіста, що тверділи в нормальних умовах 12 год., 1 добу, 7 і 28 діб. Ступінь гідратації визначали за кількістю води, що не піддається випаровуванню.

Аналіз даних табл. 2, підтверджуючи особливо високий вплив α при низьких значеннях B/C , показує можливість досягнення при $B/C = 0,2 \dots 0,25$ і питомої поверхні цементу ($S_{пит} = 450$ м²/кг) досить високих значень міцності цементного каменю не тільки у віці 1 доби і більшому, але

Таблиця 2.

Вплив домелу цементу та його типу на ступінь гідратації і міцність цементного каменю

№ п/п	В/Ц	S _{плит} цементу, м ² /кг	Ступінь гідратації (α) / міцність цементного каменю, МПа, через				
			години	доби			
			12	1	2	7	28
Портландцемент ПЦ І							
1.	0,2	350	0,19 / 29,3	0,28 / 64,7	0,33 / 88,2	0,36 / 103,2	0,41 / 129,4
2.	0,2	450	0,31 / 78,5	0,39 / 118,8	0,41 / 129,4	0,45 / 151	0,47 / 162
3.	0,25	350	0,22 / 24,8	0,3 / 47,7	0,35 / 64,7	0,4 / 83,3	0,46 / 107,3
4.	0,25	450	0,35 / 64,7	0,41 / 87,2	0,46 / 107,3	0,51 / 128,3	0,55 / 145,5
5.	0,3	350	0,23 / 18,3	0,34 / 42,4	0,41 / 61,7	0,49 / 86,6	0,58 / 117
6.	0,3	450	0,37 / 50,4	0,45 / 73,8	0,55 / 106,6	0,61 / 127,6	0,65 / 141,9
Портландцемент ПЦ ІІ/А-Ш							
1.	0,2	350	0,18 / 29,0	0,26 / 63,2	0,31 / 86,8	0,34 / 101,1	0,40 / 127,5
2.	0,2	450	0,30 / 78,2	0,38 / 117,3	0,39 / 128,8	0,42 / 151,5	0,46 / 160,8
3.	0,25	350	0,20 / 21,6	0,27 / 44,1	0,31 / 60,9	0,35 / 78,4	0,41 / 100,1
4.	0,25	450	0,34 / 62,4	0,39 / 86,6	0,45 / 104,9	0,48 / 126,1	0,52 / 145,9
5.	0,3	350	0,24 / 16,1	0,35 / 40,7	0,41 / 57,6	0,48 / 83,5	0,56 / 112,3
6.	0,3	450	0,36 / 48,0	0,45 / 71,5	0,56 / 105,9	0,60 / 125,1	0,66 / 138,1

й при тривалості нормального твердіння вже 12 год. При низьких В/Ц заміна портландцементу І типу (на якому виконані подальші дослідження) на ІІ практично не впливає на отримані значення ступеня гідратації та міцності цементного каменю.

Як альтернативу підвищення питомої поверхні цементу можна розглядати введення добавок-прискорювачів твердіння. У табл. 3 наведені результати впливу добавки-прискорювача нітрату кальцію на ступінь гідратації та міцність цементного каменю при В/Ц 0,25 і 0,3. Звертає увагу, що кінетика росту міцності цементного каменю на тонкомеленому алітовому цементі і цементі з добавкою прискорювача твердіння при В/Ц=0,2...0,3 істотно відрізняється від традиційної і характеризується набором міцності на стиск через 12 год. – до 50% і через 1 добу – до 70% від 28 добової.

Водоцементне відношення бетону формується за рахунок В/Ц цементного каменю та В/Ц, що обумовлене водою, іммобілізованою заповнювачами. Остання суттєво впливає на міцність бетону через якісну характеристику контактної зони і залежить значною мірою від водопотреби заповнювачів[1].

Потужним засобом зниження В/Ц бетонів без зміни їх легкоукладальності і, відповідно, підвищення міцності бетонів є введення добавок суперпластифікаторів. В табл.4 наведена за експериментальними даними порівняльна ефективність ряду розповсюджених на ринку України пластифікуючих добавок у разі застосування їх для зниження витрати води при збереженні рухомості суміші і підвищення ранньої міцності.

В якості заповнювачів були використані кварцовий пісок з $M_{кр} = 1.8$ і гранітний щебінь фракції 5...20 мм.

Найбільшу водоредукуючу здатність мають добавки полікарбоксилатного типу (Mapei Dynamon SR3, Melflux 2651 F та Терміт СВР), які дозволяють забезпечити і максимальне підвищення ранньої міцності. Слід відзначити, що в цьому ряду ефективних суперпластифікаторів нового покоління поряд з добавками відомих іноземних фірм позитивні характеристики має також вітчизняний продукт – суперводоредукуюча добавка СВР, що виготовляється фірмою «Терміт» (м.Рівне).

Введення в якості добавок суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу дозволило отримати бетонну суміш з рухомістю 16...22 см при В/Ц=0,25. На 28-му добу міцність при стиску становила 100...110 МПа. На 12 годину твердіння бетон набрав 25...35 МПа, а на 1-шу добу – 50...55 МПа, що становить 30 і 50% від марочної, відповідно. Додатковий ефект на міцність бетону у віці 12 год...1 доба створюють добавки-прискорювачі (табл.5)

За даними деяких дослідників використання наднизьких В/Ц у бетонах може призводити до негативних наслідків, що впливають на довговічність таких бетонів. В роботі [6] відмічається можливість виникнення деструктивних явищ, внаслідок прискореного росту об'єму гідратних новоутворень в обмеженому міжзерновому просторі цементного каменю, що пов'язаний зі значною гідратацією та високою вихідною концентрацією клінкеру. З огляду на сказане представляло інтерес простежити кінетику наростання міцності високоміцного бетону у віці від 12 год. до 270 діб. Результати досліджень наведені у табл. 5. Як свідчать отримані дані, твердіння бетону при В/Ц=0,25 з різними видами хімічних добавок відбувалось

Таблиця 3.

Вплив водоцементного відношення і добавки-прискорювача твердіння на ступінь гідратації і міцність цементного каменю

№ п/п	В/Ц	Ступінь гідратації (α) / міцність цементного каменю, МПа, через				
		години	добы			
		12	1	2	7	28
без прискорювача						
1.	0,25	0,22 / 24,8	0,3 / 47,7	0,35 / 64,7	0,4 / 83,3	0,46 / 107,3
2.	0,3	0,23 / 18,3	0,34 / 42,4	0,41 / 61,7	0,49 / 86,6	0,58 / 117
добавка-прискорювач нітрат кальцію (1,5% маси цементу)						
3.	0,25	0,30 / 64,5	0,34 / 73,5	0,40 / 81,4	0,45 / 89,8	0,52 / 115,5
4.	0,3	0,35 / 57,1	0,41 / 60,1	0,46 / 67,8	0,52 / 79,9	0,61 / 104,5

Таблиця 4.

Порівняльна ефективність добавок-пластифікаторів

Добавка	Витрата, % від маси цементу (на суху речовину)	Водоредукуюча здатність, %		Усереднене збільшення ранньої (12 год...1 доба) міцності, %	
		цементного тіста	бетону	цементного каменю	бетону
ЛСТ	0,2	7...10	8...12	8...14	10...15
Sika Plastiment BV-60	0,3	9...11	10...12	9...18	10...20
С-3	0,35	10...13	12...15	10...22	10...20
	0,5	15...16	16...18	16...31	15...30
	0,7	18...21	18...20	32...48	29...49
Mapei Dynamon SP3	0,2	28...31	30...35	40...58	42...60
	0,35	39...42	40...45	55...85	60...90
Mapei Dynamon SR3	1	20...25	22...28	40...55	38...52
	1,5	26...32	30...35	40...58	38...55
Melflux 2651 F	0,5	30...32	30...35	42...63	40...60
	1	38...42	40...45	60...90	57...89
Терміт-СВР	0,3	30...32	30...35	40...50	55...75

Результати дослідження комплексного впливу суперпластифікаторів нафталінсульфонатного та полікарбоксилатного типу з добавками-прискорювачами різних типів

№ з/п	Добавки	Вміст, % від маси цементу	В/Ц	Рухомість бетонної суміші (ОК), см	Міцність при стиску (МПа) у віці			
					12 год	1 доба	28 діб	270 діб
1	Melflux 2651 F	0,5	0,25	20	43,6	52,6	102	120
2	Melflux 2651 F Релаксол	0,5 1,5	0,25	22	56,2	72,4	106,8	113
3	Melflux 2651 F Нітрат кальцію	0,5 1,5	0,25	21	48,4	70	114	125
4	Терміт – СВР	0,5	0,25	22	38,5	54,5	104	125
5	Терміт – СВР Релаксол	0,5 1,5	0,25	23	42,8	53,7	105,5	118,4
6	Терміт – СВР Нітрат кальцію	0,3 1,5	0,25	24	53,5	71,8	108,5	119

до 270 діб з наростанням міцності, хоча цей ефект в пізні строки тверднення є незначним. Спадів міцності ВМБ з В/Ц=0,25 помічено не було.

Ці дані погоджуються з досвідом закордонних фірм (США, Норвегія), що виготовляють бетони з В/Ц = 0,22... 0,25, а також, останніми дослідженнями високоміцних бетонів на цементах загальнобудівельного призначення, що масово виготовляються цементною промисловістю [7].

При проектуванні складів високоміцних бетонів для знаходження необхідного Ц/В доцільно застосовувати формулу загального виду:

$$f_{cm} = K A R_{ит} (B/C - v), \quad (6)$$

де K – коефіцієнт, що залежить від виду добавки і її вмісту, A і v – емпіричні коефіцієнти що враховують особливості вихідних матеріалів і тривалість тверднення бетону; $R_{ит}$ – міцність цементу в заданому віці.

Дослідженнями, виконаними за останні десятиліття [2] довели, що введення в бетонну суміш добавок-суперпластифікаторів дозволяє забезпечити лінійність залежності $f_{cm} = f(C/B)$ в діапазоні Ц/В від 1 до 4. Згідно наших експериментальних даних при введенні в бетонні суміші суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу сумісно з прискорювачем тверднення нітратом кальцію усереднені значення K виявилися для бетону у віці 12 год. – 1,7; 1 доба – 1,4; 2 доби – 1,25 і 28 діб – 1.

Введення в формулу (6) відповідних значень коефіцієнта K дозволяє з її допомогою орієнтовно знаходити Ц/В, необхідні для забезпечення поряд з марочною міцністю також міцність у відповідному віці. Наприклад, необхідно визначити значення Ц/В для отримання бетону з міцністю при стиску у віці 28 діб $f_{cm} \geq 100 \text{ МПа}$ з досягненням через 12 год., міцності $f_{cm} \geq 50 \text{ МПа}$, 2 доби – $f_{cm} \geq 80 \text{ МПа}$. В бетонну суміш вводяться добавки «Терміт СВР» – 0,3% і нітрат кальцію – 1,5% від маси цементу. Міцність цементу через 12 год. – 15 МПа, 2 доби – 35 МПа, 28 діб – 60 МПа. Значення A і v в приймаємо відповідно 0,65 і 0,5.

Для забезпечення необхідної міцності бетону через 12 год.:

$$(C/B)_1 = \frac{50}{1,7 \cdot 0,65 \cdot 15} + 0,5 = 3,52,$$

через 2 доби:

$$(C/B)_2 = \frac{80}{1,26 \cdot 0,65 \cdot 35} + 0,5 = 3,29,$$

через 28 діб:

$$(C/B)_3 = \frac{100}{1 \cdot 0,65 \cdot 60} + 0,5 = 3,06,$$

Для даного прикладу набір необхідних значень міцності бетону забезпечується при Ц/В = 3,52.

Для розрахунку витрати цементу необхідно знайти водопотребу бетонної суміші, яка забезпечує її необхідну легкоукладальність з урахуванням водоредукуючого ефекту суперпластифікатора.

Розрахунковий склад високоміцного бетону з хімічними добавками перевіряється і коректується експериментально.

Висновок

Добавки полікарбоксилатних суперпластифікаторів дозволяють при застосуванні портландцементів загальнобудівельного призначення отримати бетони з достатньо високою міцністю у віці 12 год... 1 доба при забезпеченні високої рухомості бетонних сумішей. Поряд зі зниженням В/Ц додатковий ефект прискорення зростання міцності забезпечується введенням добавок прискорювачів тверднення бетону.

Література:

- Дворкін Л. Й. Основи бетонознавства / Л. Й. Дворкін, О. Л. Дворкін // – К.: Основа, 2007. – 616 с. ISBN 978-966-699-298-0.
- Баженов Ю. М. Технологія бетона. М.: Высш. школа, 1987. – 449 с.
- Шейкин, А. Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня. – М.: Стройиздат, 1974. – 192 с.
- Powers T. C., Brownard T. L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. – J. Am. Concrete Inst. Proc., 43, 1947. – 101-132 p.p.
- Locher F. W. Cement principles of production and use. – Dusseldorf: Verlag Bau Technik YmbH, 2006. – 535 p.
- Дворкин Л.И. Строительные минеральные вяжущие материалы. М.: Инфра Инженерия. 2011.-544 с.
- Волженский А.В. Влияние концентрации вяжущих на их прочность и деформативность при твердении //Бетон и железобетон, 1986, №4. с.11 – 12.
- Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И.. Модифицированные высококачественные бетоны. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. – 368 с.