

УДК 691.175

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ В БЕТОННЫХ СМЕСЯХ ПРИ СМЕНЕ ВИДА ЦЕМЕНТА

М.Циак (Варминско-Мазурский университет в Ольштыне, Польша)

С.В.Коваль (ОГАСА, г.Одесса, Украина)

Приведены методики и результаты анализа эффективности суперпластификаторов RBV и BV-10 в бетонных смесях

Современные добавки-суперпластификаторы представляют широкие возможности для управления технологией и свойствами бетона. Однако актуальной остается проблема поиска оптимальных добавок, так как суперпластификаторы даже в пределах одного класса по химическому составу могут обладать как близкой, так и различающейся активностью (из-за различия катиона, молекулярной массы и т.п) их эффективность добавок зависит от вида вещественного и минералогического состава цемента, других технологических факторов [1]. Данные особенности существенно усложняют задачу рациональной модификации бетона в конкретных рецептурно-технологических условиях и требуют комплексных методов оценки добавок.

На основании термокинетических исследований отобран ряд польских и украинских суперпластификаторов, которые, замедляя начальные стадии гидратации цементов (что эффективно с позиций увеличения подвижности и периода «жизнеспособности» бетонной смеси), существенно не меняют в дальнейшем кинетику гидратации, по сравнению с цементами без добавок (что эффективно с позиций роста прочности твердеющего бетона). В то же время скорость процесса и значения термокинетических показателей существенно зависят от состава цемента и наличия дисперсных минеральных добавок [2].

На последующих этапах² исследовались, с учетом изменения состава цементов, технологические возможности двух наиболее эффективных, с позиций кинетики гидратации, суперпластификаторов (выпускаемых фирмой «Isola» для производителей бетона в Украине и Польше) - меламинформальдегидного суперпластификатора RBV и поликарбоксилатного суперпластификатора BV-10.

² Исследования выполнены в рамках Договора о научно-техническом сотрудничестве между ОГАСА и Варминско-Мазурским Университетом в Ольштыне, Польша

Оценка велась по критериям качества смеси U, оговоренными стандартами PN-EN934-2, EN-206-1. в т.ч. - осадке и расплыву конуса, а также прочности бетона в возрасте 3, 7 и 28 суток. Параметры U фиксировались при постоянном водосодержании бетонных смесей $V=185 \text{ дм}^3/\text{м}^3$. Для каждой добавки опыты выполнены по 12-ти точечному несимметричному плану при изменении трех факторов состава бетонной смеси (табл.1).

Концентрация первой добавки - RBVexp - изменялась в пределах $X_1=D_1=1\pm 1\%$ водного р-ра. Концентрация второй добавки - BV-10 - была принята меньшей (согласно рекомендациям производителя) и изменялась в пределах $X_1^*=D_2=0,3\pm 0,3\%$ от массы цемента в пересчете на водный раствор 37 %-ной концентрации.

Вторым фактором являлось содержание цемента в диапазоне $C=X_2=420 \pm 60 \text{ кг}/\text{м}^3$. Один использованный цемент CEM I 42,5R – общестроительного назначения с повышенным содержанием C_3A . Он резко набирает прочность в возрасте 3-7 сут (30-40 МПа). Вторым цемент CEM I 42,5HSR имеет пониженное содержание минерала $C_3A=1,74\%$ и характеризуется замедленным набором прочности в ранние сроки твердения, но набирает прочность не менее 42 МПа в «марочном» возрасте.

Третий фактор - содержание в бетоне ($ZU=X_3=10\pm 10\%$ от массы цемента) тонкодисперсной добавки золы-уноса («porioł lotny»), вводимой в бетонную смесь для повышения её однородности и связности.

Таблица 1. План эксперимента и составы бетона

№	Уровни			Факторы			Состав бетонной смеси, $\text{кг}/\text{м}^3$							Характеристики смеси и бетона		
	X_1	X_2	X_3	СП	Ц	ZU, %	Ц	В	ZU	П	Щ _н	Щ _к	Д, %	ОК ^а , см	D ₁ ^б , см	R ^в , МПа
эталонные смеси без добавок																
1	-1	-1	-1	0	360	0	360	185	0	672	538	672	0	4,5 / 4,1	20 / 20	27,1/20,7
2	-1	-1	1	0	360	20	360	185	72	591	474	591	0	5,0 / 5,0	20 / 20	30,0/21,2
3	-1	1	-1	0	480	0	480	185	0	636	509	636	0	4,5 / 3,5	20 / 20	35,6/25,3
4	-1	1	1	0	480	20	480	185	96	547	438	547	0	3,0 / 3,0	20 / 20	42,7/26,5
5	-1	0	0	0	420	10	420	185	42	615	493	615	0	5,0 / 5,0	20 / 22	38,0/22,7
смеси с суперпластификатором RBV																
6	0	-1	-1	1,0	360	0	360	185	0	672	538	672	3,6	16,5 / 15,5	31 / 38	24,3/34,8
7	0	0	1	1,0	420	20	420	185	84	576	461	576	4,2	8,5 / 8,0	22 / 21	33,0/41,5
8	0	1	0	1,0	480	10	480	185	48	591	474	591	4,8	7,5 / 14,0	20 / 24	41,0/43,5
9	1	-1	-1	2,0	360	0	360	185	0	658	527	658	7,2	22,8 / 25,0	40 / 57	23,2/25,0
10	1	-1	1	2,0	360	20	360	185	72	605	485	605	7,2	21,5 / 24,0	34 / 50	19,3/15,7
11	1	1	-1	2,0	480	0	480	185	0	636	509	636	9,6	16,5 / 23,0	32 / 52	34,1/22,2
12	1	1	1	2,0	480	20	480	185	96	547	438	547	9,6	5,0 / 12,0	20 / 23	40,7/20,3
смеси с суперпластификатором BV-10																
6*	0	-1	-1	0,3	360	0	360	185	0	672	538	672	3,6	12,0 / 5,0	30 / 20	16,3/23,0
7*	0	0	1	0,3	420	20	420	185	84	576	461	576	4,2	11,0 / 13,0	22 / 25	22,6/21,8
8*	0	1	0	0,3	480	10	480	185	48	591	474	591	4,8	8,0 / 2,0	21 / 20	24,8/23,4
9*	1	-1	-1	0,6	360	0	360	185	0	658	527	658	7,2	23,0 / 21,3	60 / 35	7,8/12,7
10*	1	-1	1	0,6	360	20	360	185	72	605	485	605	7,2	25,0 / 20,0	70 / 31	5,8/14,0
11*	1	1	-1	0,6	480	0	480	185	0	636	509	636	9,6	25,0 / 21,5	70 / 39	8,5/21,5
12*	1	1	1	0,6	480	20	480	185	96	547	438	547	9,6	25,0 / 8,0	70 / 20	16,4/23,4

*над чертой свойства смесей на цементе CEM I 42,5R (Cheim), под чертой – на цементе I 42,5HSR (Rejowiec)

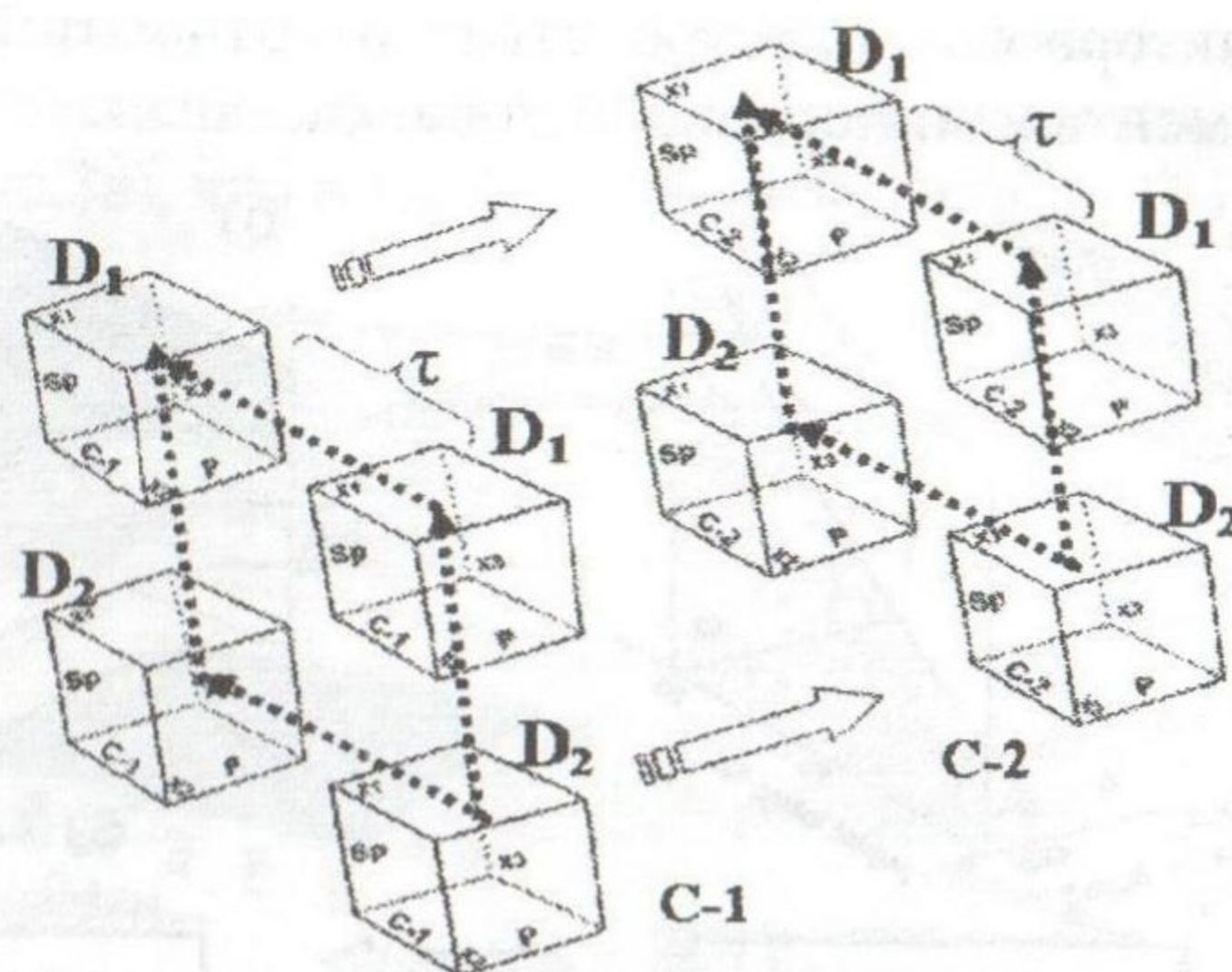


Рис.1. Схема оценки эффективности добавок

Особенностью исследования является оценка добавки на некотором «множестве» рецептурных ситуаций, которые описываются ЭС-моделью в координатах трех факторов состава (рис.1). При этом сравниваются характеристики не одного или нескольких, а «множества» бетонов - с добавкой или без неё, при переходе к иному виду цемента, для различных параметра качества, во времени и т.д.

Влияние суперпластификатора RBV на показатель подвижности смеси описывается моделью с уровнем риска $\alpha=20\%$ и ошибкой эксперимента $s_e=1,5$ см (на месте незначимых коэффициентов проставлены точки):

$$\begin{aligned}
 OK^0 = & 10,6 + 6,1x_1 \cdot -2,6x_1x_2 -1,4x_1x_3 \\
 & -3,3x_2 \cdot -1,2x_2x_3 \\
 & -2,0x_3 \cdot \cdot \quad (1)
 \end{aligned}$$

Анализ (1) указывает на линейный рост ОК с увеличением концентрации суперпластификатора. Знак «-» перед x_1x_2 и x_1x_3 свидетельствует о снижении его влияния при высоком содержании цемента и дисперсной минеральной добавки. Соответственно, $OK_{max} = 24,8$ см достигается при высоком содержании $D_1=2,0\%$ ($x_1=-1$), «малом» расходе цемента $C_1=360$ кг/м³ ($x_2=-1$) и в отсутствие добавки золы уноса, $ZY=0\%$ ($x_3=-1$).

Диаграммы на рис.2 иллюстрируют одновременное влияние трех факторов состава X_1, X_2, X_3 на подвижность бетонной смеси при смене добавки и цемента. Выделенные области «А» характеризуют составы, которые обеспечивают получение литых смесей с $OK \geq 20$ см; они используются для сравнительного анализа эффективности добавок. Область эффективных составов для RBV в случае цемента 1 (рис.2а) занимает $\Omega=16$

% объема факторного пространства и относится к пониженному содержанию цемента и минеральной добавки.

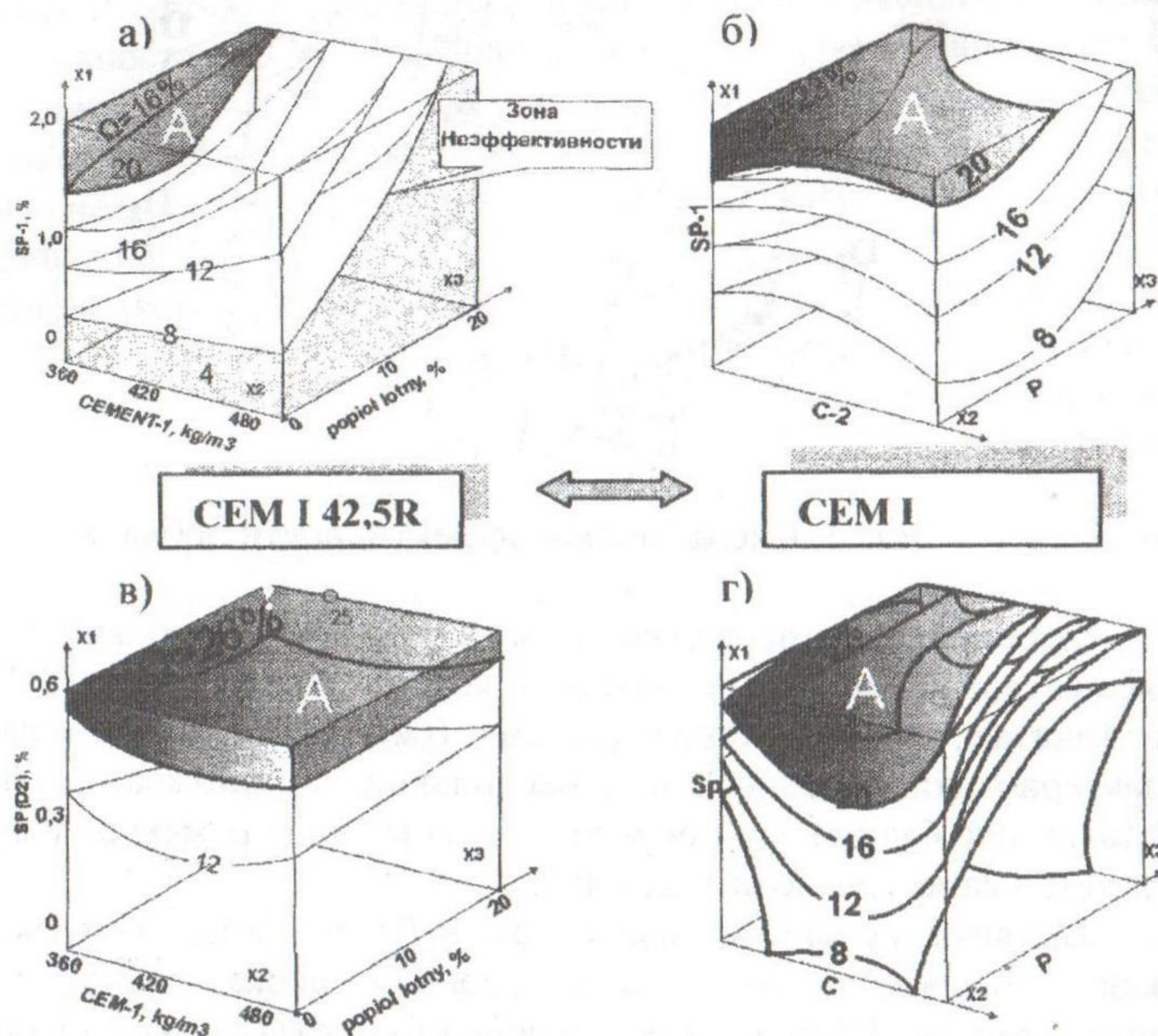


Рис.2. Изоповерхности моделей подвижности смеси, указывающие на особенности влияния добавок RBV (а, б) и BV-10 (в, г) при смене цемента

При переходе к цементу 2 (рис.2б) искомая область «А» расширяется до $\Omega=23\%$, что свидетельствует о лучшем влиянии добавки на данном цементе, по сравнению с цементом 1. Влияние поликарбоксилатного BV-10, в случае цемента 1 (рис.2в), практически не зависит от уровней исследуемых параметров состава, в отличие от цемента 2 (рис.2г), при котором в диапазоне $C_2=400\dots420\text{ кг/м}^3$ возможно получение высокоподвижных бетонных смесей при сокращенной в 1,5 раза дозировке СП.

Однако в области высокого расхода цемента 1 и минеральной добавки при увеличении содержания RBV и BV-10 подвижность меняется незначительно. Следовательно, регулирование свойств смеси в этой области мало эффективно, так как требует повышенного расхода добавки.

По ЭСМ рассчитано, что диапазон рациональной дозировки D_1 на цементе С-2, обеспечивающей $OK > 20$ см, изменяется в поле факторов от 1,2 до 2,4% (рис.3а), что в 1,2-1,5 раза ниже, чем на С-1.

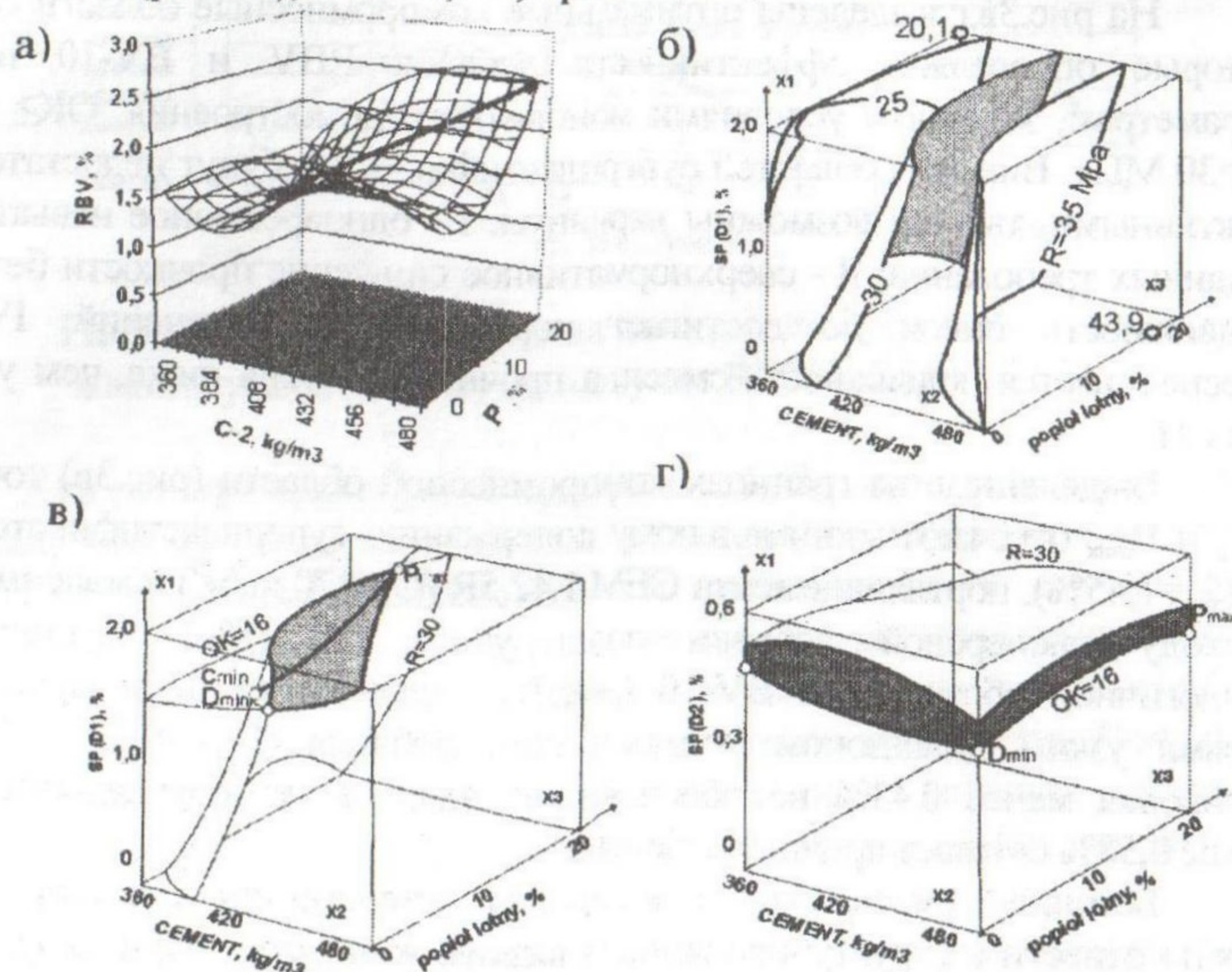


Рис.3. Диапазон изменения концентрации RBV, обеспечивающей $OK = 20$ см (а); диаграмма влияния RBV на прочность бетона в возрасте 3 суток (б), а также трансформация области компромиссных решений $\{R^3 \geq 30 \text{ МПа}, OK \geq 16 \text{ см}\}$ для добавок RBV (в) и BV-10 (г) при использовании CEM I 42,5R

Для комплексной оценки эффективности добавок в анализ были включены ЭС-модели прочности бетона при сжатии в возрасте 3-х суток. Анализ влияния RBV при использовании цемента I проведен на рис.3б.

Молекулы добавки, адсорбируясь на частицах гидратирующегося цемента, препятствуют поступлению в жидкую фазу продуктов растворения и первичных гидратов [1]. Поскольку состав жидкой фазы в значительной степени определяет условия формирования гидратных новообразований, их фазовые и морфологические характеристики, то введение СП способно повлиять через жидкую фазу на формирование структуры цементного камня.

Характер изолиний свидетельствует о том, что прочность в ранние сроки несколько снижается с введением СП. Увеличение содержания наполнителя – золы уноса способствует росту прочности на 5-15 %, что дает возможность экономии цемента до 20...40 кг на м^3 без ухудшения прочност бетона. Показатель R^3 весьма чувствителен модификации состава –

отношение $R^3_{\max}/R^3_{\min}=2,2$. Для цемента 2 аналогичное отношение составляет 4,5. В случае BV-10 - соответственно 1,9, и 2,3.

На рис.3в,г выделены оптимальные компромиссные области составов, которые определяют эффективность добавок RBV и BV-10 по двум параметрам, заданным условиями монолитного домостроения: $OK \geq 16$ см и $R^3 \geq 30$ МПа. Вне этих областей суперпластификаторы будут недостаточно эффективными, так как возможны варианты: I - одновременное невыполнение заданных требований; II - сверхнормативное снижение прочности бетона; III - подвижность смеси не достигает нормированных значений; IV - не обеспечивается подвижность смеси, а прочность бетона ниже, чем у состава без СП.

Выделенные на границах компромиссной области (рис.3в) точки C_{\min} , D_{\min} и P_{\max} отвечают минимальному содержанию суперпластификатора RBV ($D_{1\min}=1,45\%$), портландцемента СЕМ I 42,5R ($C_1=370$ кг/м³) и максимальному расходу дисперсной добавки золы уноса ($ZY=18\%$). Существование аналогичной области для BV-10 (рис.3г) определяется, в первую очередь, весьма узким диапазоном концентрации добавки ($D_2=0,43... 0,58\%$) – дозировка менее 0,43% не обеспечит заданную удобоукладываемость, а выше 0,58% снижает прочность бетона.

Бетонная смесь –грубодисперсная гетерогенная система, которую можно отнести к структурированным вязким жидкостям. При динамическом уплотнении бетонной смеси (вибрировании или встряхивании) силы внутреннего трения значительно уменьшаются; смесь начинает вести себя как вязкая тяжелая жидкость. Способность к быстрому разжижению при вибрационных воздействиях весьма важна для т.н.«почти» самоуплотняющихся бетонов (ASCC – Almost Self Compacting Concrete), которые должны максимально разжижаться при малейших вибрационных колебаниях [2]. Предполагалось, что в зависимости от состава цемента и других рецептурных факторов, влияние добавок на способность дисперсной системы разрушать свои связи будет различно.

В проведенных исследованиях определялся диаметр расплыва конуса смеси S_2 непосредственно через 5 минут после начального определения S_1 . Далее эта же смесь подвергалась встряхиванию на специальном лабораторном столе (высота подъема $h=20$ мм) и вновь измерялся диаметр S_2 её расплыва. В качестве критерия степени разжижения рассматривалось соотношение S_2/S_1 [4].

На рис.4 показано влияние трех факторов на показатель S_2/S_1 степени разжижения смеси в условиях динамических воздействий. Существует некоторый диапазон концентраций добавки $D_1=1,1...1,3\%$, и золы уноса $ZY=8...12\%$, при которых происходят наиболее сильные изменения состояния смеси.

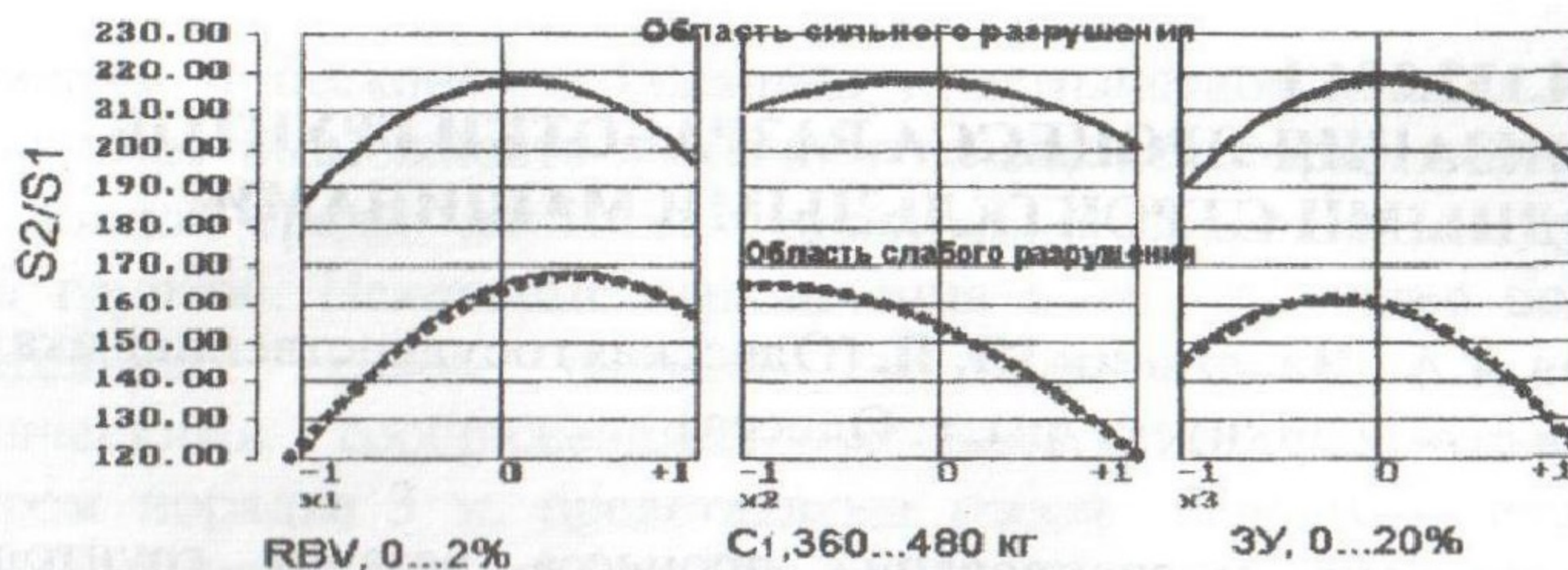


Рис.4. Влияние факторов на показатель S_2/S_1 в области максимума и минимума в случае RBV и CEM I 42,5R

Анализ трехфакторных диаграмм S_2/S_1 , аналогичных на рис.2, показал, что существует заметное различие во влиянии факторов на принятый показатель интенсивности разжижения в случае смены добавок и цементов. Быстрее разрушается структура смесей, пластифицированных добавкой RBV и изготовленных на цементе CEM I 42,5R с высоким содержанием трехкальциевого алюмината. Повышение сверх оптимальной концентрации дисперсной добавки уменьшает способность смесей к разжижению (минимумы S_2/S_1 относятся к высокому содержанию золы уноса $ZU=17...20\%$).

Таким образом, оба суперпластификатора обеспечивают получение высокоподвижных и литых смесей и заданную прочность бетона при введении их в оптимальных концентрациях. С позиций повышения подвижности смеси добавка RBV более эффективна в бетонных смесях на низкоалюминатном цементе CEM I 42,5HSR, по сравнению с цементом CEM I 42,5R, содержащем высокое количество C_3A . Колебания состава бетона в меньшей степени отражаются на подвижности смеси в случае поликарбоксилатного суперпластификатора BV-10, чем в случае RBV.

Литература

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. –М: Технопроект, 1997. -435 с.
2. M.J. Ciak, Zastosowanie kalorymetrii w identyfikacji efektywności układu cement/domieszka //Theoretical foundation of Civil Engineering”. -Žilina 2005, s. 321-326.
3. Świerczyński W. Produkcja prefabrykatow betonowych w technologii ASCC i SCC // Reologia w technologii betonu. –Gliwice, 2002. –s.30-42
4. Сравнение влияния добавок на свойства бетонных смесей /С.Коваль, М. Циак, Г.Болс, П.Гоньшиоровски, В.Пономаренко // ВІСНИК ОДАБА, № 27, Одесса, 2007. -с. 261 – 265.