

ЭФФЕКТИВНОСТЬ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ ПРИ УПРАВЛЕНИИ СВОЙСТВАМИ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

С.В.Коваль, Савченко С.В. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г.Одесса, Украина)

Циак М. (Варминско-Мазурский Университет, г.Ольштын, Польша)

Приведены методики и результаты исследования эффективности суперпластификатора С-3 в бетонных смесях и бетонах при изменении вида и количества активной минеральной добавки в цементе.

Проблема «нового качества» приобретает особое значение в технологии бетона, причем ее решение во-многом связано с технологическим скачком, определившим появление высокоэффективных добавок. Возможность получения высокоподвижных и литых модифицированных смесей с низким водосодержанием за счет суперпластификаторов (СП) позволило изменить представления об эффективности методов, основанных на вибрационных воздействиях и обеспечить создание высокотехнологичных и малоэнергозатратных технологий. Вторым важным достижением можно считать создание способов регулирования в широких диапазонах тех свойств смесей, которые до недавнего времени оставались в тени практической технологии, в частности, их тиксотропных и адгезионных свойств, входящих в главные критерии качества широкой гаммы современных материалов для ремонта, отделки, реставрации и т.п.

Свойства многокомпонентных смесей взаимосвязаны с параметрами рецептуры и технологии; они находятся в зависимости от состава и исходных составляющих бетона, а также скорости сдвиговых деформаций на различных стадиях переработки. Формирование требуемых свойств смеси – координированные и целенаправленные изменения различных видов факторов.

Задачи оптимизации свойств смесей имеют важное самостоятельное значение в целом ряде приложений (виброобработка, транспорт и т.д.), а в технологии бетона они рассматриваются в качестве первого этапа решения более общей задачи обеспечения

всего комплекса свойств бетона, причем предполагается, что их решение способствует не только уменьшению энерго-и трудозатрат при укладке бетона в конструкции, интенсификации технологических процессов, совершенствованию технологии, но и во-многом определяет эксплуатационные параметры готовой продукции.

Одной из важных задач модифицирования является *обеспечение «жизнеспособности» смесей* (максимального времени, в течение которого бетонная смесь может быть использована без потери свойств). Этот показатель является гарантией качества смеси при перевозках, в условиях жаркого климата и т.д. Показатели "жизнеспособности" могут в широких пределах зависеть от функциональных добавок.

Наряду с обеспечением заданных технологических свойств смеси, важной задачей модификации является *обеспечение однородности* для снижения изменчивости основных строительно-технических характеристик бетона и, в конечном счете, повышения надежности, долговечности и экономичности конструкции. Во многом проблема однородности обострилась в связи с интенсивным использованием в строительстве высокоподвижных и литых смесей. Однородность достигается в результате равномерного распределения твердой и жидкой фаз между собой и определяется устойчивостью реологических свойств цементных систем. Использование модификаторов позволяет получать *реопластичные смеси* с повышенной пластичностью при сохранении высокой однородности, без расслаивания.

В настоящее время считается, что наиболее эффективными модификаторами смеси с позиций улучшения удобоукладываемости смеси являются добавки – суперпластификаторы. Главное отличие в действии суперпластификаторов от традиционных ПАВ заключается в образовании проницаемой для воды адсорбированной пленки олигомера, которая не тормозит, в целом, процессы твердения, а саму добавку можно вводить в более высокой, чем лигносульфонаты, дозировке без ухудшения прочности затвердевшего бетона. Следствием адсорбционного механизма СП является снижение величины межфазной энергии и дезагрегация флокул частиц, изменение электроповерхностных свойств твердой фазы (скачок дзетта-потенциала). Баланс динамически связанной воды при таком преобразовании формируется из адсорбционной воды частиц (находящейся у поверхности и в объеме) вследствие уменьшения поверхностных слоев и иммобилизации воды из внутриагрегатированного пространства [1].

По химическому составу СП разделяются на продукты конденсации сульфированного нафталина с формальдегидом (NF), меламинсульфоокислоты с формальдегидом (MF), модифицированные лигносульфонаты (LS), а также поликарбоксилат-основанные полимеры (PC). В отличие от традиционных добавок типа ЛСТ, которые получают из вторичных продуктов, СП имеют строго гарантированные потребительские параметры, так как производятся из сертифицированного сырья. Механизм действия СП объясняется с позиций теорий электрического отталкивания, стерического эффекта, рассеивания полимеров, фрикции и смазки [1,2].

Наиболее широко применяется в странах СНГ суперпластификатор С-3 (NF) на основе сульфированных нафталинформальдегидных соединений. Эта добавка относится к категории анионоактивных ПАВ и содержит смесь олигомеров и полимеров, которая является компонентной основой вещества («активное вещество»), а также непрореагировавшую соль β - нафталинсульфоокислоты и сульфата натрия.

Эффективность С-3 определяется способностью молекул адсорбироваться на поверхности цемента и гидратных новообразований, и зависит от строения полимерной молекулы, природы, количества, положения и степени ионизации гидрофильных полярных групп, природы мономерных звеньев, олигомерного состава и целого ряда других факторов [1].

Добавки разных типов (с различным строением элементарного звена) могут обладать как близкой, так и заметно различающейся активностью. Даже в пределах одного типа бетонные смеси могут иметь разные свойства из-за различия катиона или молекулярной массы СП. Следовательно, большая часть физико-химических данных может указывать указывает лишь на главную тенденцию, но не позволяет обеспечить оптимальный результат без экспериментального обоснования применения добавок.

Важной проблемой эффективного использования СП в бетонных смесях является *совместимость с составом цемента*. Эта проблема считается одной из наиболее важных в плане эффективного использования суперпластификаторов [1, 3, 4], так как в технологии бетона используются различные цементы, отличающиеся химическим и вещественным составом. Совместимость с традиционными цементами (в связи с обеспечением эффективности) изучается в зависимости от содержания в них C_3A , гипса, свободных щелочей, а также от вида, строения цепей, молекулярной массы

суперпластификаторов [Б и др]. Основное внимание при этом уделяется достижению необходимых технологических свойств бетонных смесей и соответствия термокинетических характеристик твердеющего цемента и бетона для прогнозирования реологических и механических свойств [4, 5].

Высокое пластифицирующее действие СП определяется специфическими свойствами и строением адсорбционных слоев молекул олигомер-полимерной добавки, «совместимостью» функциональных групп с активными центрами на поверхности дисперсной фазы после ее взаимодействия с водой [1]. Поскольку адсорбция СП происходит в основном на гидратных новообразованиях, а минералы цементного клинкера значительно отличаются от них по гидролитической активности, можно утверждать, что они будут значительно отличаться и по своей адсорбционной способности. Различными авторами подтверждается избирательный характер адсорбции. Показано, что наибольшей адсорбционной способностью обладает C_3A , наименьшей - $\beta-C_2S$. Высокая активность C_3A , связанная с особенностями его структуры, является причиной его более быстрой гидратации, по сравнению с другими минералами, сразу же после затворения цемента водой. Алит сразу же образует растворы, пересыщенные $Ca(OH)_2$, в результате чего выделяются высокоосновные гидроалюминаты кальция [6]. На поверхности частиц цемента образуется рыхлый слой метастабильных гидратов, с которыми взаимодействует ПАВ [1, 6]. Схема преимущественной адсорбции допускает и адсорбцию на исходных метастабильных фазах цемента. При изменении свойств полиминеральной поверхности вяжущего условия закрепления молекул ПАВ могут существенно различаться, что будет оказывать влияние на технологический эффект применения добавки.

Так как эффективность добавок в общем случае зависит от большого количества рецептурно-технологических факторов X_j (вида цемента, состава бетона, технологии изготовления конструкций и т.д.) более информативно рассматривать *критерии эффективности не в виде фиксируемых на одном уровне величин, а в виде функции $Y_{эм}(X_j)$, которая характеризует изменение свойств эталонного бетона и бетона с добавкой в пространстве тех или иных рецептурных и технологических факторов X* , т.е. «на множестве технологических ситуаций» [7]. При сравнительном исследовании используются типовые алгоритмы решения задач, а также специальные схемы организации экспериментов.

В экспериментах по оценке эффективности суперпластификаторов

в бетонах на цементах с пятью активными минеральными добавками (АМД) варьировались факторы: $Z_{СП}$ – содержание С-3; Z_i – количество в цементе активной минеральной добавки (шлак, опока, трепел, диатомит и др.); X – содержание цемента в бетоне.

На первом этапе по плану B_2 получены составы бетонов из равноподвижных смесей ($OK=3$ см) при одновременном изменении в бетоне расхода цемента и количества в нем активной минеральной добавки. Это сделано для того, чтобы получить эталонные составы и, соответственно, построить эталонные зависимости. Выбранный диапазон изменения расхода цемента позволял исследовать широкую гамму составов бетона и оценить возможную экономию вяжущего, а ограничение количества минеральной добавки в цементе до 15% определяло все цементы как портландцементы.

На втором этапе по плану B_3 на базе составов первого этапа исследованы бетоны, полученные при введении С-3 в концентрациях $Z_{С-3} = 0,6 \pm 0,3\%$ (от массы вяжущего). С уровнем $Z_{СП} = -1$ совмещается дозировка $Z_{СП} = 0,3\%$, что повышает точность описания моделью вследствие уменьшения диапазона варьирования дозировки.

При такой организации экспериментов по одной модели выделяется ряд моделируемых эталонов для сравнения влияния минеральных добавок на эффективность применения СП [7]:

а) бетон без химической добавок; б) бетон на цементе без минеральных добавок при $Z_{АМД} = -1$; в) бетон с низким содержанием цемента без минеральных добавок или с ними ($x=-1$); г) бетон с эталонной минеральной добавкой (при сравнении влияния других минеральных добавок и т.д.);

Диаграмма на рис.1а, полученная совмещением семейства изоповерхностей $OK=20$ см моделей удобоукладываемости смеси, показывает диапазон изменения эффективной концентрации С-3 в высокоподвижных смесях при смене вида и количества активных минеральных добавок в цементе. Так, добавки опоки и диатомита уменьшают дозировку С-3 в 1,5 - 2 раза по сравнению цементом без АМД (бездобавочному цементу отвечает изолиния на дальнейшей плоскости куба); для получения аналогичных смесей на цементах с трепелом количество С-3 увеличивается в 1,9 раз.

Минеральные добавки отличались по гидравлической активности (по связыванию СаО): низкоактивные – опока (130 СаО, мг на 100 г цемента), диатомит (114 мг/100 г); средней гидравлической активности – металлургический шлак (180 мг/100 г) и вулканический шлак (140 мг/100 г), и высокоактивные – трепел (310 мг/100 г).

Количество эффективной дозировки С-3 при введении доменного

шлака (шлак-1) в зависимости от расхода цемента снижается или остается постоянной. Так как при изменении количества цемента и АМД может быть обеспечена равноподвижность смеси (в частности ОК=20 см), следовательно, должен существовать некоторый переменный «оптимальный» адсорбированный слой молекул СП, обеспечивающий заданный технологический эффект.

Эффекты совместимости (или несовместимости) суперпластификатора с составом цемента иллюстрирует зависимость скорости адсорбции от вида и количества минеральной добавки (рис.1б).

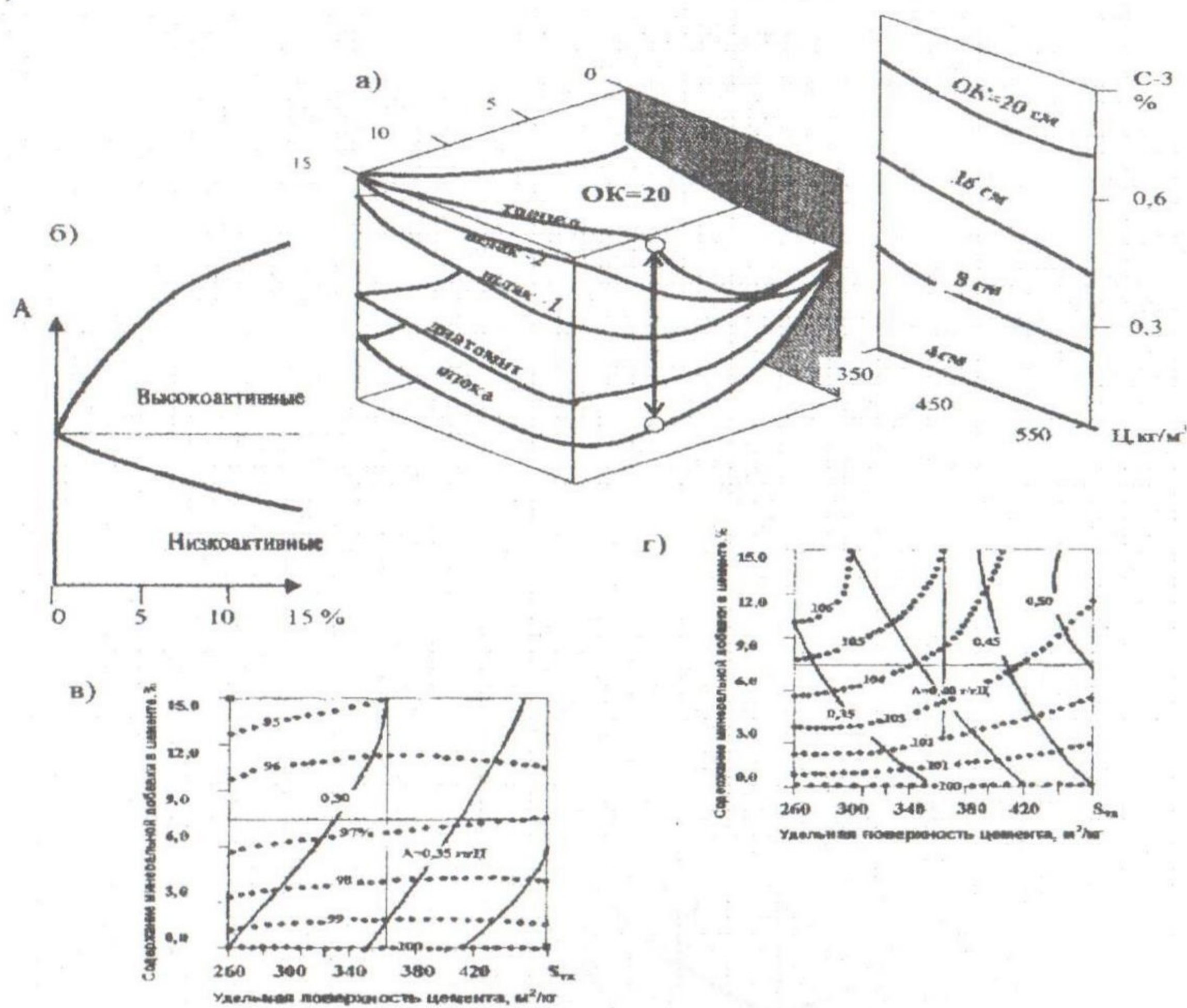


Рис.1. Диапазон изменения эффективной концентрации С-3 при смене АМД в цементе (а); общая зависимость адсорбции (б) и сравнение цементов с опокой (в) и трепелом (г) по абсолютному и относительному изменению величины адсорбции ПАВ при изменяемых концентрациях добавки и удельной поверхности цемента

Цемент с трепелом адсорбирует в два раза больше активного вещества СП (рис.1г), чем цемент с опокой (рис.1в), а повышение концентрации трепела от 0 до 15% влияет также как и увеличение удельной поверхности цемента с 260 до 360 м²/кг. С увеличением содержания трепела, адсорбция

возрастает в 1,7 раз, с увеличением содержания низкоактивной опоки - уменьшается в 1,6 раз.

Ранее показано [8], что для обеспечения высокой пластификации смеси должен существовать не только оптимальный молекулярный слой ПАВ на частицах дисперсной фазы и некоторая «эффективная» концентрация должна оставаться в жидкой фазе. Молекулы добавки, адсорбируясь на частицах гидратирующегося цемента, препятствуют поступлению в жидкую фазу продуктов растворения и первичных гидратов. 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.

Согласно ДСТУ БВ.2.7-65-97 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Классификация», к суперпластификаторам, как пластификаторам первой категории, относятся добавки, обеспечивающие повышение подвижности смеси с 2 до 4 см до 20 см без снижения, по сравнению с эталоном, прочности бетона ($R_{\{D_{СП}\}} \geq R_0$). Однако такие требования отнюдь не очевидно достижимы для всех случаев их применения, и могут быть выполнены только в оптимальных рецептурно-технологических условиях применения добавок.

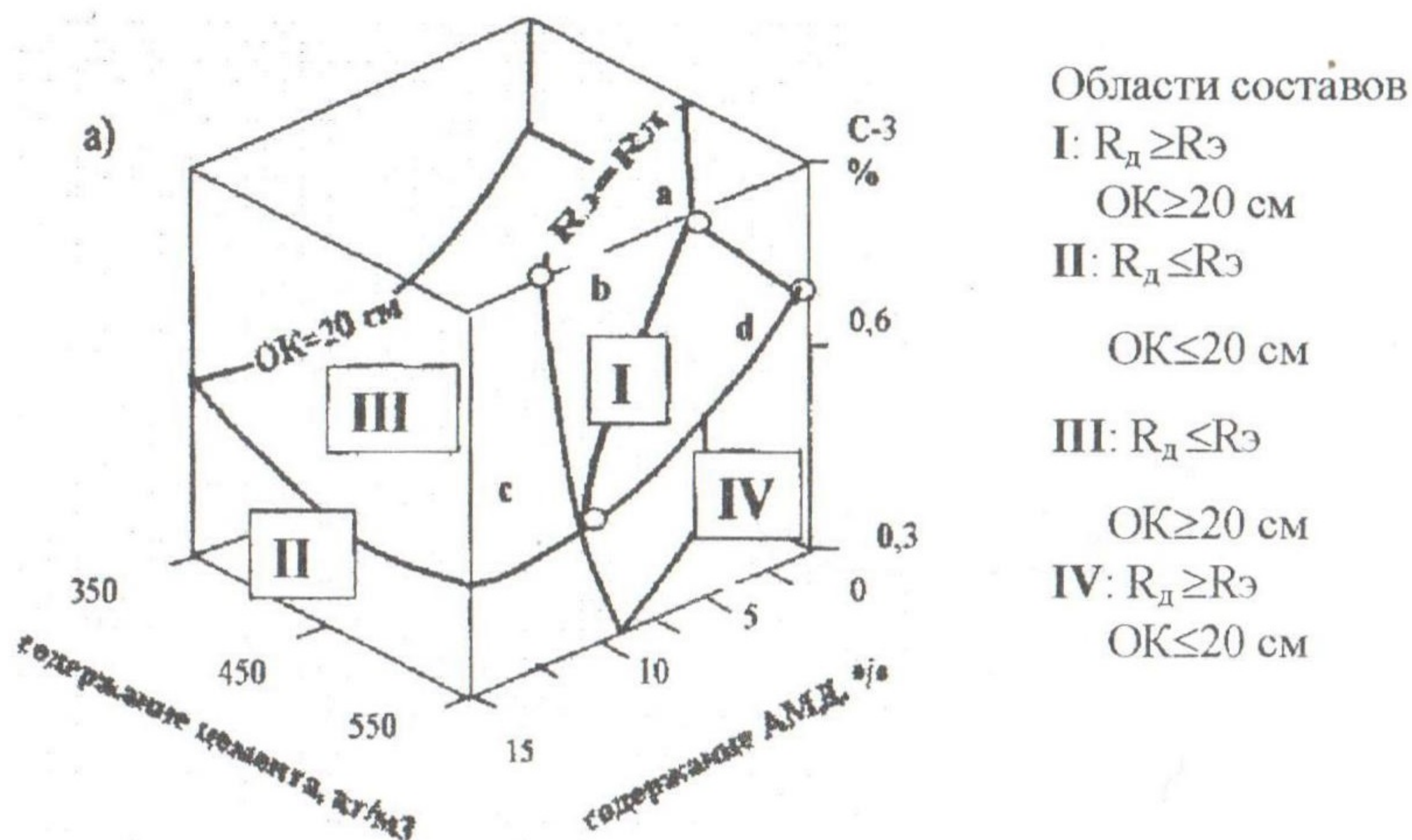


Рис.2. Диаграмма, показывающая условия эффективности СП С-3 для цемента с опокой

Это подтверждает анализ диаграммы (рис.2), на которой совмещены изоповерхности подвижности бетонной смеси ОК=20 см и относительного

изменения прочности бетона, по сравнению с эталонным $k=R \{D_{СП}\} / R_0 = 100\%$.

Оптимальные области составов бетона на цементах с добавками разной гидравлической активности, которые определяют эффективность суперпластификатора ($OK < 20$ см и $\chi < 100\%$), ограничены точками **a-c**. Вне этих областей суперпластификатор по характеристикам не отличается от пластификатора II категории (типа ЛСТ), так как возможны варианты: I - одновременное невыполнение всех требований; II - сверхнормативное снижение прочности бетона; III - подвижность смеси не достигает нормированных значений; IV - одновременно не обеспечивается подвижность смеси $OK=20$ см, а прочность бетона ниже, чем у эталона. В искомой области достижения заданных свойств экономии суперпластификатора обеспечивают добавки опоки, вулканического шлака и диатомита в оптимальном количестве. Использование цемента с трепелом не позволяет снизить количество суперпластификатора по сравнению с цементом без минеральных добавок.

Проведенный анализ показывает, что использование модификаторов открывает широкие возможности управления технологическими свойствами смесей и качеством бетона. Оптимизация условий применения СП достигается с учетом вида цемента, в том числе природы активной минеральной добавки в вяжущем.

Литература

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. - 2-е изд. - М.: Технопроект, 1998. - 768 с.
2. Ohta A., Sugiyama, T., Tanaka, Y. Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers // Fifth CANMET/ACI Int. Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Italy, 1998. - V.1. - P. 246- 260.
3. Aitcin P. High Performance Concrete. E&FN Spon. - London. - 1998. - 591 p.
4. Ушеров-Маршак А.В. Тенденции технологии бетона // Сучасні проблеми бетону та його технологій. - К.: НДІБК, 2002. - Вип. 56. - С.9-14.
5. Циак М. Экспериментально-теоретические проблемы совместимости системы «цемент-добавка» Моделирование и оптимизация в материаловедении: Мат-лы 45 межд. сем. - Одесса: Астропринт, 2006. с.100-102.
6. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне: Физико-химическое бетоноведение. - М., Стройиздат. - 1986. - 278 с.
7. Коваль С.В. Развитие научных основ модифицирования бетонов полифункциональными добавками. Автореф. дисс... докт. техн. наук. - Одесса: ОГАСА, 2005. - 34 с.
8. Батраков В.Г., Коваль С.В., Силина Е. Анализ влияния суперпластификатора С-3 на свойства бетона при изменении вещественного состава цемента // Бетон и его работа в сооружении. - Тбилиси: ЦНТИ, 1985. - С.2-6.