

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ИХ ВВЕДЕНИЯ В СОСТАВ БЕТОНА

¹Николаев А.П., к.т.н.,

apnikolaev1946@gmail.com, ORCID: 0000-0001-6650-447X

¹Кондращенко Е.В., д.т.н., профессор,

zalesk@gmail.com, ORCID: 0000-0002-6739-3457

¹Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова
ул. Маршала Бажанова, 17, г. Харьков, 61000, Украина

Аннотация. В статье рассмотрены причины изменения эффективности пластифицирующих добавок в зависимости от способов их введения в состав бетона. Обосновано, что различие в результативности действия упомянутых добавок может быть связано не только с адсорбционными процессами, происходящими на поверхности алюминатных и сульфатных фаз портландцемента, но также и с капиллярным механизмом перераспределения их содержания в структуре бетона. Подтверждена возможность снижения расхода цемента на основе клинкера сухого способа производства в присутствии пластифицирующей добавки при его предварительном смачивании исходной водой затворения. Продемонстрирована эффективность использования методов конусной пенетрации для анализа и контроля параметров состояния и поведения портландцемента.

Ключевые слова: портландцемент, поверхностно-активные добавки, способы введения, предельное напряжение сдвига, твердость, физико-механическая активность.

Введение. Портландцемент (ПЦ) относят к материалам, предназначенным для связывания минеральных и органических заполнителей в твердеющий со временем конгломерат [1]. Активность ПЦ определяют по его способности обеспечивать требуемую динамику достижения потребительских свойств изделий на основе этого конгломерата [2]. Проявление вяжущей способности ПЦ зависит от его внутренних свойств и условий использования [3]. К внутренним свойствам ПЦ, в основном, относят его химико-минералогический состав и дисперсность. Внешние условия связаны с водоцементным отношением (В/Ц), свойствами используемых заполнителей, температурой материала при твердении, влажностью окружающей среды и т.д. [2]. Хорошо известно, что динамикой твердения цементного раствора и бетона при прочих равных условиях можно эффективно управлять, применяя специальные химические добавки [2, 4, 5]. Менее известна зависимость динамики твердения ПЦ в пластифицированном бетоне от способа ввода химических добавок в его состав.

Анализ последних исследований. В свое время Рамачандран В.С. с соавторами описали три основных способа ввода жидких пластифицирующих добавок в состав бетона: первый – сразу с водой затворения; второй – после смешивания всех компонентов бетона; и третий (комбинированный) – после первичного увлажнения сухих материалов примерно половиной исходной воды [6]. Первый из перечисленных способов авторы охарактеризовали как наиболее удобный при изготовлении бетонных растворов, обратив при этом внимание на то, что использование комбинированного способа позволяет сэкономить по сравнению с первым вариантом ввода добавки около 25 % ее количества при сохранении удобоукладываемости и 28 суточной прочности получаемого бетона [6]. Наличие такого эффекта авторы объяснили за счет более быстрого увеличения количества успевших прореагировать с водой C_3A и гипса, способных адсорбировать поверхностно-активную добавку, снижая при этом ее содержание в жидкой фазе бетонного раствора. Подобная интерпретация результативности комбинированного способа введения пластифицирующих добавок в состав бетона сохранилась и до настоящего времени, о чем свидетельствуют сравнительно недавние работы Изотова В.С., Соколовой Ю.А. и Зоткина А.Г. [7, 8].

Авторы настоящей статьи считают, что за изменение пластифицирующего эффекта при различных способах введения химических добавок могут отвечать и капиллярные процессы, происходящие в поверхностном слое твердой части бетонных смесей. Известно, что поверхностно-активные вещества (ПАВ) проявляют присущие им реологические воздействия на пасты и суспензии находясь в составе жидкой фазы их межзернового пространства [6]. Также известно, что лиофильная поверхность частиц ПЦ и минеральных заполнителей содержит множество открытых трещин, пор и капилляров, способных поглощать определенную часть жидкой фазы бетонного раствора. В таком случае при введении химической добавки сразу с водой затворения ее основная часть, присутствуя в составе жидкой фазы межзернового пространства бетона, участвует в его пластификации. В тоже время та часть добавки, которая попадает с водой в капиллярное и поровое пространство частиц ПЦ и заполнителей фактически становится балластной. Из этого следует, что предварительное заполнение открытых пор и капилляров чистой водой (комбинированный способ) препятствует уменьшению количества пластификатора в межзерновом пространстве бетонного раствора. По мнению авторов, это, в основном, и определяет разницу в поведении ПАВ в зависимости от выбранного способа их ввода в состав бетонных смесей.

Хорошо известно, что многие ПАВ, увеличивая подвижность бетонной смеси, отрицательно влияют на динамику освоения водой минералов ПЦ, экранируя процесс их гидратации [4, 9]. В таком случае при вводе добавки сразу с водой затворения, ее балластная часть с одной стороны, не участвует в пластификации бетона, а с другой – может приводить к дополнительному снижению его прочности при последующем твердении. Следовательно, возможность снижения количества пластификатора при сохранении подвижности бетона должно стимулировать и повышение его прочности по сравнению с другими вариантами ввода добавки. Иными словами, комбинированный способ должен способствовать экономии не только пластификатора, но и цемента при сохранении равноподвижных и равнопрочностных результатов для получаемых бетонов, что в свою очередь должно способствовать снижению расходуемого клинкера на единицу достигаемой ими прочности (клинкер-интенсивность). Снижение этого параметра приводит в свою очередь к возможности уменьшения выбросов CO_2 [10].

В настоящее время комбинированный способ не получил достаточного распространения в виду удобства ввода добавки сразу со всей водой затворения. В тоже время современный рост цен на вяжущие и сопутствующие материалы может усилить экономическую привлекательность использования комбинированного способа. Кроме того, выпускаемые в настоящее время цементы существенно отличаются от своих прежних аналогов. Во-первых, они намного дисперснее и для их изготовления, в основном, используют портландцементный клинкер (ПЦК) сухого способа производства [11]. Такой ПЦК, как правило, менее основной и в его составе присутствует около 2,0 % неусвоенного оксида кальция по сравнению с прежними 0,5 % при мокром способе. В свое время авторы настоящей статьи показали, что такое количество упомянутого оксида в составе ПЦК сухого способа приводит к появлению второго, дополнительного механизма регулирования сроков схватывания у ПЦ на его основе [12]. Перечисленные отличия не могут не вносить определенное изменение в поведении такого ПЦ, особенно на начальных стадиях его взаимодействия с водой, в том числе и в присутствии пластифицирующих добавок. Все вышеизложенное делает актуальными дополнительные исследования в этой области бетоноведения.

Цель и задачи исследования. В настоящей работе была поставлена задача проверить наличие выше обсуждаемых эффектов для ПЦ, изготовленных на основе ПЦК сухого способа производства, а также подтвердить возможность экономии не только химических добавок, но и ПЦ при комбинированном способе ввода пластификатора в бетонную смесь.

Материалы и методы исследования. Реологические свойства цементных паст контролировали с использованием конусного пластометра [13]. Изменения физико-механических свойств цементного теста определяли с помощью специального твердомера [14]. Этот метод позволяет получать непосредственную информацию о физико-механических

изменениях, происходящих в массиве твердеющего цементного теста, устраняя при этом влияние фактора нестабильности формы цементных образцов-балочек, имеющего место при использовании разрушающих методов контроля. Сочетание выбранных пенетрационных методов анализа позволяет контролировать практически любые физико-механические проявления, вызванные структурными преобразованиями, происходящими в цементных пастах в процессе их схватывания и начального твердения.

Исследования проводили на ЦЕМ 32,5 и ЦЕМ 42,5, изготовленных на заводе Хайдельбергцемента на основе ПЦК сухого способа производства. В качестве минеральных порошков с заведомо различной поровой и капиллярной структурой были задействованы: кварцевая мука, просеянная через сито с размером ячейки 50 мкм и мел марки МТД. Пластификатор был представлен тремя добавками на основе анионных ПАВ: ЛСТ, С-3 и MELMENT-F10.

Результаты исследования. В настоящей работе сопоставляли динамику схватывания и твердения цементов разного класса прочности в присутствии суперпластификатора С-3. Сравнивали два способа ввода добавки, первый – сразу со всей водой затворения и второй – комбинированный. Содержание С-3 во всех случаях было одинаковым и составляло 0,6 % по отношению массы ПЦ при В/Ц = 0,26. На рисунке 1 приведены кривые, характеризующие изменение пластических свойств полученных цементных паст в процессе их схватывания.

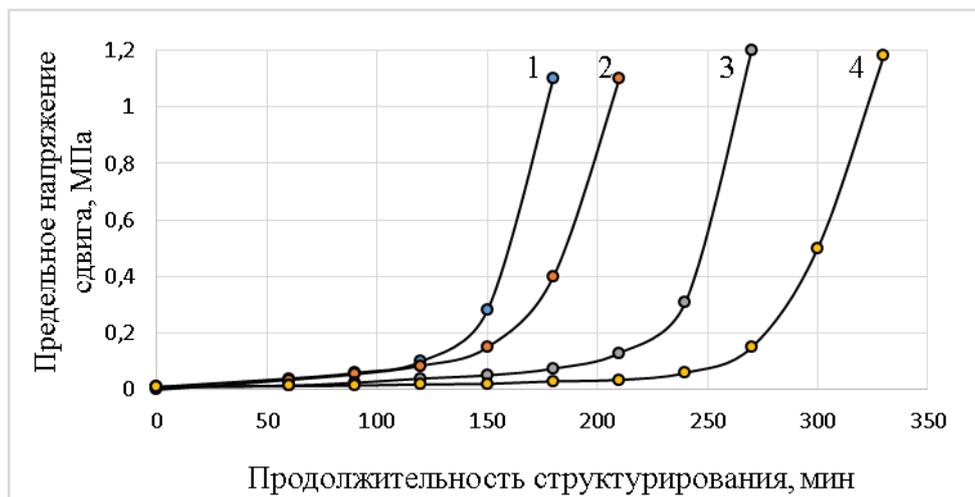


Рис. 1. Пластограммы цементных паст с различным способом введения суперпластификатора С-3:

1, 2 – на ЦЕМ 42,5 введение добавки со всей водой затворения и после предварительного смачивания ПЦ, соответственно; 3 и 4 – на ЦЕМ 32,5 введение добавки соответственно, как и на ЦЕМ 42,5

Согласно Сегаловой Е.Е., конец схватывания цементной пасты, когда она теряет свою подвижность, наступает при достижении значения предельного напряжения сдвига, равного 0,5 МПа [15]. Полученные результаты (рис. 1) показывают, что введение одинакового количества пластификатора в цементную пасту вторым способом продлило время ее нахождения в пластичном состоянии по отношению первого способа на 35 и 55 минут для ЦЕМ 42,5 и ЦЕМ 32,5, соответственно. Иными словами, второй способ ввода добавки привел к увеличению времени нахождения цементного теста в подвижном состоянии.

При изготовлении исследуемых образцов добавка, вводимая комбинированным способом, попадала в цементную пасту примерно на 30 секунд позже, чем ее аналог со всей водой затворения. Продолжительность вымешивания образцов составляла 300 секунд. Капиллярное всасывание воды осуществляется практически мгновенно, т.е. за доли секунд, притом, что образование гидратных соединений на поверхности C_3A и гипса происходит гораздо медленнее. Согласно данным многих исследователей первые признаки гидратных новообразований

появляются в цементных пастах только спустя несколько минут (сотни секунд) после начала затворения [1, 3, 9]. Сопоставление обозначенных скоростей процессов, происходящих в цементных пастах, позволило авторам сделать вывод об определяющей роли не адсорбционного, а капиллярного механизма регулятора содержания добавки в межзерновом пространстве цементного теста. С целью дополнительного обоснования такого вывода был выполнен анализ реологических последствий при различных вариантах ввода суперпластификатора в состав паст на основе материалов, не содержащих алюминаты и сульфаты кальция. В качестве таких материалов были выбраны образцы тонкодисперсного мела и кварцевой муки, представляющие собой инертные по отношению к воде минеральные порошки с заведомо отличающимися поровыми и капиллярными структурами. Кварцевая мука изготавливалась путем измельчения песка, предназначенного для производства оптического стекла, состоящего практически из идеальных зерен монокристаллического α -кварца. Поэтому макродефекты частиц кварцевой муки были представлены только трещинами, происхождение которых связано с механическим воздействием мелющих тел помольного агрегата. В отличие от кварца, мел известен как материал со скрытой удельной поверхностью, и его частицы содержат множество пор и капилляров природного происхождения. Эффективность действия С-3 в зависимости от способа его ввода контролировали, измеряя в одинаковых условиях диаметр площади расплыва пасты из анализируемых материалов на встряхивающем столике. Эксперимент подтвердил преимущество комбинированного способа введения добавки по отношению ее разжижающего действия для обоих материалов. Диаметр расплыва проб при комбинированном способе увеличился для кварцевой муки и мела на 3 и 12 %, соответственно, по сравнению с введением добавки сразу со всей водой затворения. Полученные результаты коррелируют с качественной оценкой поровой и капиллярной структуры анализируемых порошков и подтверждают определяющую роль капиллярного механизма регулятора содержания добавки в межзерновом пространстве минеральных паст на основе ПЦ.

В работе также была проведена оценка возможности снижения расхода цемента с сохранением реологических свойств получаемых образцов при втором способе ввода С-3. Для этой цели были изготовлены образцы с введением пластификатора обоими способами, но с поэтапным снижением его количества при комбинированном варианте ввода добавки. При этом было установлено, что равноподвижность образцов наступила при снижении расхода пластификатора на 10 % при втором способе его введения. Динамику изменения твердости полученных образцов контролировали в течение трех суток их вызревания. На рисунке 2 приведены полученные результаты для анализируемых ПЦ.

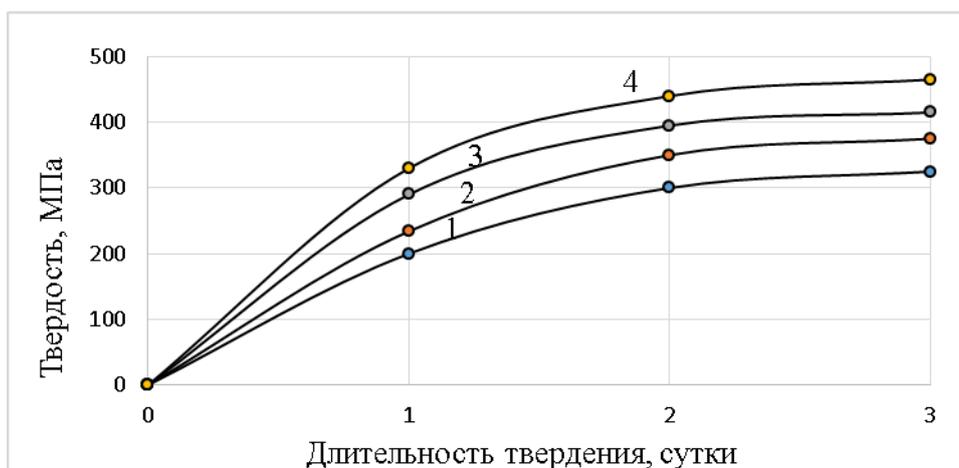


Рис. 2. Динамика твердения цементных паст с различным содержанием и способом введения суперпластификатора С-3:

1, 2 – на основе ЦЕМ 32,5 при введении 0,60 % С-3 со всей водой затворения и при введении 0,54 % суперпластификатора после смачивания ПЦ соответственно; 3, 4 – на основе ЦЕМ 42,5 та же последовательность дозировки С-3 и способа его введения

Полученные более высокие значения твердости у образцов 2 и 4 по сравнению с образцами 1 и 3 связаны с уменьшением содержания в них пластифицирующей добавки, способной отрицательно воздействовать на динамику гидратации ПЦ. Такой результат подтверждает предположение авторов о возможности экономии не только пластификатора, но и цемента в случае комбинированного способа введения добавки при одновременном сохранении значения реологических и прочностных показателей получаемых образцов.

Приведенные значения твердости исследуемых образцов характеризуют различие в их прочности на третьи сутки вызревания. Возможно, эти показатели могут и выровняться к 28 суткам твердения в стандартных условиях, однако величина физико-механического параметра, которую образцы приобрели ко времени практического прекращения ухода за бетоном, представляет собой достаточно значимый показатель.

Дополнительные исследования показали, что введение пластификаторов ЛСТ и MELMENT-F10 в количестве 0,25 и 0,50 %, соответственно, в цементную пасту комбинированным способом так же продлило время ее нахождения в пластичном состоянии по отношению введения аналогичных добавок со всей водой затворения.

Выводы. Полученный результат подтверждает эффективность комбинированного способа введения пластификатора в случае использования портландцемента, изготовленного на основе ПЦК сухого способа производства.

В проведенной работе теоретически обосновано и практически показано наличие резерва потребительских свойств портландцемента, при производстве пластифицированного бетона.

Предлагаемая авторами определяющая роль капиллярного механизма перераспределения пластифицирующих добавок в межзерновом пространстве цементных паст наряду с его адсорбционным аналогом позволяет более обоснованно прогнозировать эффективность действия применяемых пластификаторов в зависимости от их свойств, а также от состояния и фазового состава используемых вяжущих материалов и заполнителей.

Литература

1. Теория цемента : монография / А.А. Пашенко и др.; под ред. А.А. Пашенко. Киев, 1991. 168 с.
2. Баженов Ю. М., Пашенко А. А. Технология бетона : монография. Москва, 2011. 528 с.
3. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества : монография. Москва, 1979. 476 с.
4. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон : монография. Москва, 1988. 188 с.
5. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика : монография. Москва : Технопроект, 1998. 560 с.
6. Добавки в бетон / В.С. Рамачандран и др.; под ред. В.С. Рамачандрана. Москва, 1988. 575 с.
7. Изотов В. С., Соколова Ю. А. Химические добавки для модификации бетона : монография. Москва, 2006. 244 с.
8. Бетоны с эффективными добавками / А. Г. Зоткин; под ред. А. Н. Зайцев. Вологда, 2014. 160 с.
9. Kurdowski W. Chemistry of cement and concrete : monografiy. Warsawa : Scientific Publishing PWN, 2010. 728 p.
10. Саницький М.А., Кропивницька Т.П., Круць Т.М., Гев'юк І.М. Модифіковані швидко-тверднучі клінкер-ефективні бетони. *Будівельні матеріали та вироби*. 2020. № 1-2 (101). С. 24-30.
11. Классен В. К. Технология и оптимизация производства цемента: краткий курс лекций. Белгород : Изд-во БГТУ, 2012. 308 с.
12. Николаев А. П., Кондращенко Е. В., Кондращенко В. И. Особенности схватывания цемента на основе клинкера сухого способа производства. *Будівельні матеріали та вироби*. 2018. № 5–6. С. 44–47.
13. Николаев А. П., Кондращенко Е. В. Актуальность внутреннего контроля вяжущих свойств портландцемента. *Вісник ОДАБА*. 2019. № 78. С. 108 –117. <https://doi.org/10.31650/2415-377X-2020-78-108-117>.

14. Nikolaev A. P., Kondrashchenko E. V. On the issue of water activation for Portland cement. *Materials Science and Engineering, Reliability and Durability of Railway Transport Engineering Structures and Buildings: IOP Conference Series*. 2019. Vol. 708. P. 1-10. <https://doi:10.1088/1757-899X/708/1/012096>.

15. Сегалова Е. Е., Ребиндер П. А. Возникновение кристаллизационных структур твердения и условия развития их прочности : в кн. Новое в химии и технологии цемента. Москва, 1962. С. 202–213.

Reference

- [1] A.A. Pashchenko, E.A. Myasnikova, V.S. Gumen i drugie, *Teoriya cementa*. Kiev: Budivelnik, 1991.
- [2] Yu.M. Bazhenov, A.A. Pashchenko, *Tehnologiya betona*. Moskva. Izd-vo LSV, 2011.
- [3] A.V. Volzhensky, Yu.S. Burov, V.S. Kolokolnikov, *Mineralnye vyazhushie veshstva*. M.: Stroyizdat, 1979.
- [4] V.B. Rativov, T.I. Rozenberg, *Dobavki v beton: monografiya*. Moskva, 1988.
- [5] V.G. Batrakov, *Modificirovannye betony. Teoriya i praktika: monografiya*. Moskva: Tehnoproekt, 1998.
- [6] V.S. Ramachandran, R.F. Feldman, V. Collepardi, *Dobavki v beton*. Moskva, Stroyizdat, 1988.
- [7] V.S. Izotov, Yu.A. Sokolova, *Himicheskie dobavki dlya modifikacii betona: monografiya*. Moskva, 2006.
- [8] A.G. Zotkin, A.N. Zaitsev, *Betony s effektivnymi dobavkami*. Vologda, 2014.
- [9] W. Kurdowski, *Chemistry of cement and concrete*. Warsaw: Scientific Publishing PWN, 2010.
- [10] M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts, I. Geviuk, "Modified rapid hardening clinker-efficient concretes", *Building materials and products*, no. 1-2 (101), pp. 24-30, 2020.
- [11] V.K. Klassen, *Tehnologiya i optimizaciya proizvodstva cementa: kratkij kurs lekcij*. Belgorod : Izd-vo: Izdatelstvo Belgorodskogo tehniceskogo universiteta, 2012.
- [12] A.P. Nikolaev, O.V. Kondraschenko, V.I. Kondrashchenko, "Osobennosti shvatyvaniya cementa na osnove klinkera suhogo sposoba proizvodstva", *Budivelni materiali ta virobi*, no. 5-6, pp. 44-47, 2018.
- [13] A.P. Nikolaev, E.V. Kondrachenko, "Aktualnost vnutrennego kontrolya vyazhushih svojstv portlandcementa", *Visnik Odes'koj derzhavnoi akademii budivnictva ta arhitekturi*, no. 78, pp. 108–117, 2019. <https://doi: 10.31650/2415-377X-2020-78-108-117>.
- [14] A.P. Nikolaev, E.V. Kondrashchenko, "On the issue of water activation for Portland cement", *Materials Science and Engineering, Reliability and Durability of Railway Transport Engineering Structures and Buildings: IOP Conference Series*, vol. 708, pp. 1-10, 2019. <https://doi:10.1088/1757-899X/708/1/012096>
- [15] E.E. Segalova, P.A. Rebinder, *Vozniknovenie kristallizacionnyh struktur tverdeniya i usloviya razvitiya ih prochnosti: v kn. Novoe v himii i tehnologii cementa*. Moskva, 1962.

ЕФЕКТИВНІСТЬ ДІЇ ПЛАСТИФІКАТОРІВ ЗАЛЕЖНО ВІД СПОСОБУ ЇХ ДОДАВАННЯ ДО СКЛАДУ БЕТОНУ

¹Ніколаєв О.П., к.т.н.,
apnikolaev1946@gmail.com, ORCID: 0000-0001-6650-447X

¹Кондращенко О.В., д.т.н., професор,
zalesk@gmail.com, ORCID: 0000-0002-6739-3457

¹Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова
вул. Маршала Бажанова, 17, м. Харків, 61000, Україна

Анотація. У статті приділено увагу існуючим способам додавання пластифікуючих добавок до бетонних сумішей на основі портландцементу. Проведено аналіз існуючих робіт з дослідження причин відмінностей дії пластифікаторів залежно від способу їх додавання до складу бетону. Зроблено припущення, що різниця у результативності дії згаданих добавок може бути пов'язана не тільки з адсорбційними процесами, що відбуваються на поверхні алюмінатних

і сульфатних фаз портландцементу, але також і з капілярним механізмом перерозподілу їх концентрації у структурі бетону. Це припущення експериментально обґрунтовано на дисперсних будівельних матеріалах, що не містять алюмінати і сульфати кальцію. Підтверджено можливість зниження витрат цементу на основі клінкеру сухого способу виробництва в присутності пластифікуючої добавки при його попередньому змочуванні вихідною водою замішування. Такий результат підтверджує припущення авторів про можливість економії не тільки пластифікатора, а й цементу в разі комбінованого способу додавання добавки при одночасному збереженні показників реологічних показників і міцності одержуваних виробів. Додаткове зниження витрати цементу на одиницю маси виробів призводить до зниження параметра «клінкер-інтенсивність бетону», а це стане внеском у зменшення парникового ефекту за рахунок зниження викидів в атмосферу CO₂ при випалюванні портландцементного клінкеру.

Зроблено висновок, що запропонована авторами визначальна роль капілярного механізму перерозподілу пластифікуючих добавок у міжзерновому просторі цементних паст поряд з його адсорбційним аналогом дозволяє більш обґрунтовано прогнозувати ефективність дії пластифікаторів залежно від їх властивостей, а також від стану та фазового складу в'язучих матеріалів і заповнювачів. Продемонстровано ефективність використання методів конусної penetрації для аналізу і контролю параметрів стану і поведінки портландцементу.

Ключові слова: портландцемент, поверхнево-активні добавки, способи додавання, penetрація, максимальне напруження зсуву, твердість, фізико-механічна активність, поровий і капілярний простір.

EFFICIENCY OF PLASTICIZER EFFECT DEPENDING ON METHOD OF THEIR INTRODUCTION INTO CONCRETE

¹Nikolaev A.P., Ph.D.,

apnikolaev1946@gmail.com, ORCID: 0000-0001-6650-447X

¹Kondrashchenko E.V., Sc.D., Professor,

zalesk@gmail.com, ORCID: 0000-0002-6739-3457

¹O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv
st. Marshala Bazhanova, 17, Kharkiv, 61000, Ukraine

Abstract. The article dwells on existing methods of plasticizing additive introduction into Portland cement-based concrete mortars. A review was performed of available works studying the reasons of different effect of plasticizers depending on the method of their introduction into concrete. It was supposed that different results in effectiveness of such additives may be connected to not only adsorption processes taking place on the surface of Portland cement aluminate and sulfate phases, but also to their concentration capillary redistribution mechanism within concrete structure. This assumption was experimentally tested using dispersed building materials deprived of calcium sulfates and aluminates. Dry process clinker-based cement consumption may be positively reduced at presence of a plasticizing additive provided it was wetted before that with mixing water. Such a result confirmed authors' assumption that not only plasticizing agent, but cement as well may be spared in case of combined additive introduction method while maintaining the values of rheological and strength parameters of obtained products. An additional reduction in cement consumption per unit mass of products leads to a decrease in the "clinker-concrete intensity" parameter. This opportunity will contribute to the reduction of the greenhouse effect by reducing CO₂ emissions into the atmosphere when firing Portland cement clinker.

We concluded that our proposed decisive role of plasticizing additive redistribution capillary mechanism in cement paste intergrain air space enables, on a par with its adsorption counterpart, a more substantiated prediction of applied plasticizer efficiency depending on their properties, as well as on condition and phase composition of applied binders and aggregates. Efficiency of cone penetration methods was demonstrated in analysis and control of Portland cement condition and behavior.

Keywords: portland cement, surfactant additives, introduction methods, penetration, limit shear stress, hardness, physical mechanical activity, pore and capillary space.

Стаття надійшла до редакції 25.01.2021