

ВИСОКОФУНКЦІОНАЛЬНІ БЕТОНИ З КОМПЛЕКСНИМИ МОДИФІКАТОРАМИ НА ОСНОВІ ПОЛІКАРБОКСИЛАТІВ

© Позняк О.Р., 2009

Розглянуто проблеми одержання високофункціональних бетонів на основі модифікованих цементуючих систем з добавками полікарбоксилатів. Показано, що забезпечення високих експлуатаційних характеристик бетонів нового покоління можливе під час використання поліфракційного заповнювача, мікронаповнювача та комплексних хімічних модифікаторів.

The paper is devoted to problem of obtaining high performance concretes and their exploitative properties investigation. It was shown, that improved characteristic of concretes are achieved by optimal granulometric composition of fine, coarse aggregates obtaining and modified cement systems with additives of polycarboxylates using.

Вступ. Гостра необхідність раціональнішого використання матеріальних і енергетичних ресурсів з врахуванням "життєвого циклу" будівельних конструкцій та оцінкою їх споживчої вартості визначає доцільність покращання як фізико-механічних показників бетону, так і його довговічності. Останніми десятиріччями в Україні переважає монолітне будівництво, за зростання складності конструкцій це зумовлює виникнення багатьох завдань у технології бетону: забезпечення високої технологічності бетонних сумішей, інтенсивних темпів набору ранньої міцності бетону, розширення можливостей проведення бетонування протягом року. Усі ці вимоги задовольняють бетони нового покоління – високофункціональні бетони (НРС – High Performance Concrete), інтерес до яких більшою мірою викликаний їх довговічністю, економічністю та міцністю. Характерно, що висока довговічність і міцність бетонів нового покоління забезпечується під час використання високорухливих і литих бетонних сумішей. Це визначає їхні значні технологічні і економічні переваги порівняно з традиційними бетонами [1].

Постановка проблеми. Модернізація матеріально-технічної бази підприємств, залучення інвестицій сприяють організації виробництва високофункціональних бетонів на основі високопластифікованих товарних бетонних сумішей. Високофункціональний бетон є складною, частково наномасштабною структурою з гідратованих цементних фаз, добавок і заповнювачів, регулювання та контроль властивостей якого здійснюється на нанотехнологічному рівні. Найголовнішою сучасною проблемою розроблення та впровадження високофункціональних бетонів є одержання їх високої технологічності, що передбачає максимальне уникнення трудомістких операцій і забезпечення властивостей, які окреслюють його довговічність. Використання комплексних модифікаторів підвищує ефективність вкладання бетону, розпалубку монолітних споруд у найкоротші терміни за достатньої якості останніх, виготовлення тонкостінних густоармованих конструкцій високої міцності. При цьому виконуються складні завдання подолання суперечностей між необхідністю дотримання вимог до ведення технологічного процесу і проявом багатьох небажаних явищ, що супроводжують гідратацію цементних систем і формування структури бетону.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одна з актуальних проблем сучасного бетонознавства – застосування і вдосконалення нового покоління бетонів, що отримали в світовій науковій спільноті назву "High Performance Concrete". Високофункціональний бетон характеризується високими експлуатаційними властивостями і в літературі може розглядатися як бетон високоякісний. Основними галузями використання високофункціональних бетонів є висотне

будівництво, атомні електростанції, морські гідротехнічні споруди, мости, різні інженерні споруди, дорожні покриття монолітних і збірно-монолітних спеціальних споруд, покриттів аеродромів, злітно-посадочних смуг, монолітних конструкцій стартових комплексів для космічних систем та інших спеціальних об'єктів [2].

Загальні вимоги, які ставляться до високофункціональних бетонів: високі показники міцності (класи за міцністю на стиск від В 40 до В 90, що відповідає маркам за міцністю М600-М1200); швидкі темпи тверднення; водонепроникність W 12 і вище; морозостійкість F 400 і вище; стирання не більше 0,3–0,4 г/см²; водопоглинання 1–2,5 мас. %; висока хімічна стійкість; висока газонепроникність; регульовані показники деформативності (зокрема компенсація усадження бетону у віці 14–28 діб природного тверднення). Технологічні вимоги: рухливість бетонної суміші – марка Р4 (ОК від 16 до 20 см); життєздатність бетонної суміші (час, протягом якого ОК зменшується на 5 см) – не менше 2 год; максимальний розмір зерен заповнювача – 20 мм [3].

Видатним прикладом реалізації концепції НРС є побудована у 1995 році в Норвегії платформа для видобутку нафти на родовищі Тролл в Північному морі. Її повна висота – 472 м, що у півтора раза перевищує висоту Ейфелевої вежі, зокрема висота залізобетонної частини становить 370 м. Платформа встановлена на ділянці моря завглибшки більше як 300 м і розрахована на дію ураганного шторму з максимальною висотою хвилі 31,5 м. Розрахунковий термін експлуатації платформи – 70 років. Аналогічні платформи є на океанічному шельфі Північного Льодовитого океану у 200...400 км від берегів Аляски, розраховані на експлуатацію в зоні суцільного багаторічного льодового покриву, переміщення якого розвивають величезні зрізаючі зусилля. У конструкції платформ за рекордно густого армування (800 кг сталі на 1 м³ залізобетону) укладений бетон міцністю 120 МПа з використанням 12-компонентних комплексних модифікаторів. Найвищий на сьогоднішній день будинок світу Бурдж Дубаї (Burj Dubai) також збудований з використанням високофункціональних бетонів.

На сучасному етапі розвитку технології підвищення довговічності бетонів нерозривно пов'язане із зменшенням значень водоцементного відношення (В/Ц) за рахунок використання суперпластифікаторів, що неминує веде до отримання високих показників міцності. Хімічна природа суперпластифікаторів визначає їх водоредукуючий ефект. Так, лігносульфонати технічні забезпечують водоредукуючий ефект 5–15 %, нафталінсульфонати 15–25 %, поліакрилати 20–30 %, полікарбоксилати 25–40 % [3].

За останні роки на ринку України чітко встановилася тенденція до використання багатокомпонентних цементних систем на основі різного типу комплексних модифікаторів. Комплексні хімічні добавки-модифікатори (КМ) на основі суперпластифікаторів є найефективнішими для покращання властивостей цементних систем і бетону. Вони можуть впливати відразу на декілька характеристик бетону, причому часто непов'язаних між собою. Крім того, такі добавки дають можливість підсилити і поглибити якийсь певний ефект, який вже був досягнутий при введенні однокомпонентної добавки. Ще однією перевагою застосування комплексних модифікаторів є те, що під час їх введення забезпечується істотне зменшення або практично повне блокування небажаної побічної дії кожної складової комплексної добавки. Так, поверхнево-активні речовини (ПАР), які вводять для пластифікування бетонних сумішей, одночасно сповільнюють процеси гідратаційного тверднення в'язучих. Застосування комплексної хімічної добавки (ПАР+електроліт) дає змогу виключити цей недолік. Комплексні модифікатори дають можливість домогтись їх більшої універсальності, тобто фактичної незалежності отриманого ефекту від хіміко-мінералогічного складу цементу, і певною мірою від складу бетонної суміші. Разом з тим використання комплексних добавок-модифікаторів може давати значну економічну вигоду, тому що уможливорює частково замінити дорогу добавку дешевшою, не втрачаючи при цьому бажаного ефекту [4].

Метою досліджень є вивчення властивостей та процесів структуроутворення модифікованих цементуючих систем з добавками полікарбоксилатів та визначення експлуатаційних характеристик високофункціональних бетонів на їх основі.

Експериментальні дослідження. Для проведення досліджень застосовували портландцементи загальнобудівельного призначення ВАТ “Миколаївцемент”. Для виготовлення бетонів

використовували гранітний щебінь фракції 5–20 мм (ДСТУ Б В. 2.7-75-98), щебідсів фракції 0–2 мм, ясінецький кварцовий пісок з $M_k=1,41$ (ДСТУ Б В.2.7-32-95). Як модифікатори були застосовані суперпластифікатор на основі полікарбоксилатів (ПК), а також прискорювачі тверднення – високорозчинні електроліти натрію тіосульфат $Na_2S_2O_3$ (ТН) та натрію роданід $NaCNS$ (РН).

Суперпластифікатор на основі полікарбоксилатів – це суміш синтетичних, розчинних у воді поверхнево-активних розгалужених прищеплених кополімерів та полімерів. Згідно з даними ІЧ-спектроскопії [4], у складі ПК присутні активні групи: $-SO_3^-$; $-OH$; $-COO^-$; $-CO$. Макромолекули полікарбоксилатів мають дифільну будову – гідрофільні полярні групи та гідрофобний вуглеводневий радикал, які розміщуються в цементно-водній системі з мінімальними енергетичними затратами. Середня молярна маса суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу становить від декількох тисяч до 10^5 г/моль і більше та охоплює маси як мономерів, так і полімерних молекул. Для досліджень використано полікарбоксилатні естери з середньою молекулярною масою близько 7000 г/моль.

З урахуванням колоїдно-хімічних явищ синергізму та компатибельності в цементних системах для інтенсифікування тверднення в'язучих за високої рухливості цементно-піщаного розчину використано комплексні модифікатори на основі полікарбоксилатів та прискорювачів тверднення – високорозчинних електролітів натрію тіосульфату та натрію роданіду. Дослідженнями властивостей цементуючих систем з комплексним модифікатором встановлено (рис. 1), що значний практичний інтерес являє собою використання композиційних портландцементів II типу ПЦ II/A-K-400, оскільки на таких цементах з комплексними модифікаторами забезпечується розплив стандартного конуса за $V/C=0,4$ – 190 мм згідно з ГОСТ 310.4. З іншого боку, за рахунок різко вираженого водоредукуючого ефекту водопотреба цементно-піщаного розчину на основі модифікованого портландцементу знижується на 37,5 %, а міцність через 2 доби тверднення за $V/C=0,25$ ($R_k=114$ мм) становить 29,0 МПа.

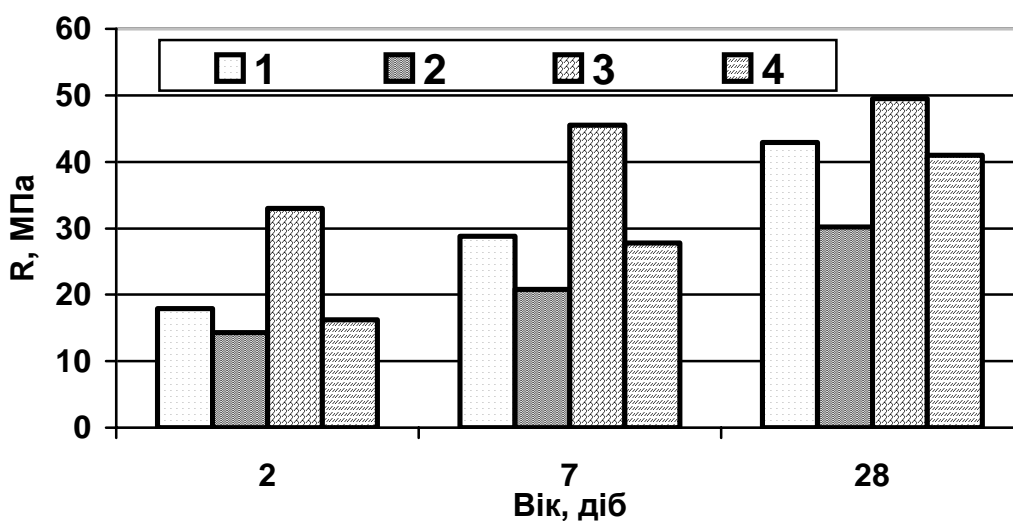


Рис. 1. Фізико-механічні властивості модифікованих цементуючих систем:

- 1 – ПЦ II/A-K-400 ($V/C=0,39$, $R_k=115$ мм);
- 2 – ПЦ II/A-K-400 + 1,5 мас. %КМ ($V/C=0,40$, $R_k=190$ мм);
- 3 – ПЦ II/A-K-400 + 1,5 мас. %КМ ($V/C=0,25$, $R_k=114$ мм);
- 4 – ПЦ II/A-K-400 + 1,0 мас. %КМ ($V/C=0,29$, $R_k=170$ мм)

Методами фізико-хімічного аналізу встановлено, що поверхнева активність полікарбоксилатів ($g = -d\sigma/dc$), яка визначає їх адсорбційну здатність на межі розділу двох фаз, значно вища порівняно з відомими ПАВ і залежить від особливостей їх будови. Враховуючи структурні позиції, суперпластифікатори нової генерації відрізняються від традиційних добавок типом і значно меншою кількістю іонних груп (слабкі поліелектроліти), а також зв'язаною просторовою структурою наявних бічних ланцюгів. Адсорбуючись на поверхні цементних часток, молекули полікарбоксилатів створюють мономолекулярний шар завтовшки близько 16 нм, що у 3 рази більше ніж для

сульфонафтальнформальдегідів. Гідрофобні довгі розгалужені ланцюги полікарбоксилатів створюють двовимірну колоїдну водонепроникну плівку, дефлокуючи суспензію та забезпечуючи реалізацію структурно-механічного ефекту стабілізації портландцементної системи. Отже, збільшення рухливості цементуючих систем під час використання полікарбоксилатів досягається за рахунок зменшення величини надлишкової міжфазної енергії і дефлокуляції цементних зерен. Розглядаючи схему об'ємних змін цементуючих систем під час гідратації (рис. 2), необхідно зауважити, що збільшення водоцементного відношення з 0,38 до 0,50 спричиняє збільшення об'єму гелевих пор в цементному камені у 2 рази. Під час використання модифікованих цементуючих систем у результаті поєднання електростатичного та стеричного ефектів відбувається стабілізація портландцементної системи з виділенням іммобілізованої води, що забезпечує зростання рухливості розчину і уможливорює прогнозувати збільшення об'єму гелевих пор в модифікованих цементних системах з добавками на основі полікарбоксилатів порівняно з цементною системою без добавок за постійного значення водоцементного відношення.

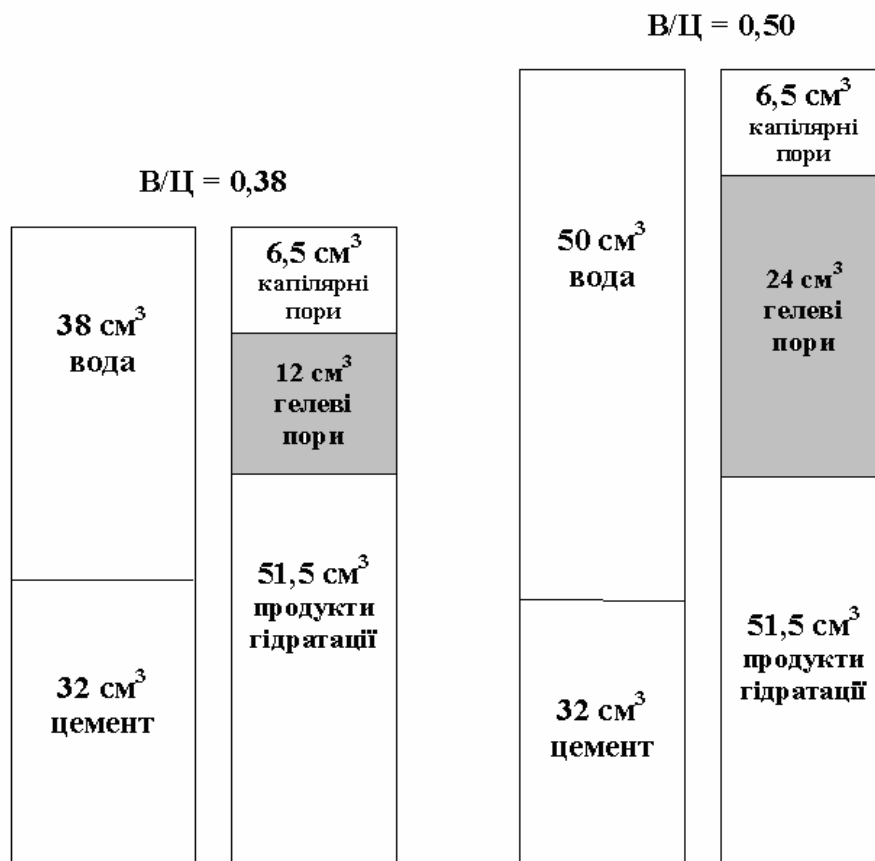
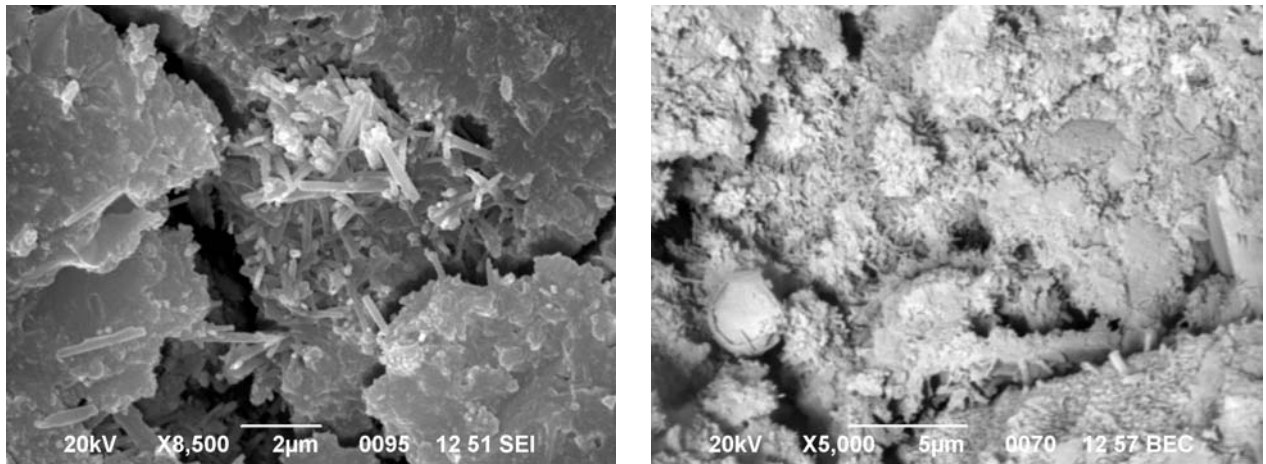


Рис. 2. Схема об'ємних змін цементуючих систем під час гідратації

Аналіз формування мікроструктури цементного каменю показує (рис. 3), що сумісна дія ПАР+електроліт на цементуючі системи призводить до явища адсорбційного модифікування гідроалюмінатів та гідросульфоалюмінатів кальцію шляхом зміни їх морфології з утворенням та стабілізацією структурно-активних компонентів – пластинчастих гексагональних AF_m-фаз. Отже, регулюючи співвідношення стеричного чинника та аніонної активності полікарбоксилатів у комплексі з високорозчинними електролітами, створюється можливість розробки цілої гама високоспеціалізованих поліфункціональних гіперпластифікаторів. При цьому використання оптимальних кількостей компонентів комплексних модифікаторів на основі полікарбоксилатів уможливорює за рахунок істотного зниження водопотреби одержати швидкоотверднучі цементуючі системи з підвищеною марочною міцністю, а за стандартного В/Ц=0,40 – суперпластифіковані портландцементні системи для сучасних конструкційних композитів, одним з яких є високофункціональний бетон.



а

б

Рис. 3. Мікроструктура модифікованої цементуючої системи, що тверднула у нормальних (а) та повітряно-сухих (б) умовах

Для керування мезо- та макроструктурою бетону використовували граничні ситові криві поліфракційного заповнювача для важкого бетону, що визначають сприятливі та допустимі області рецептури (рис. 4). Фактично гранітний заповнювач був представлений фракціями 2,5...5; 5...10; 10...20 мм. Подальше регулювання структури бетону можливо здійснювати введенням мікрокременезему, який розглядається як частина дрібного заповнювача або як активна мінеральна добавка.

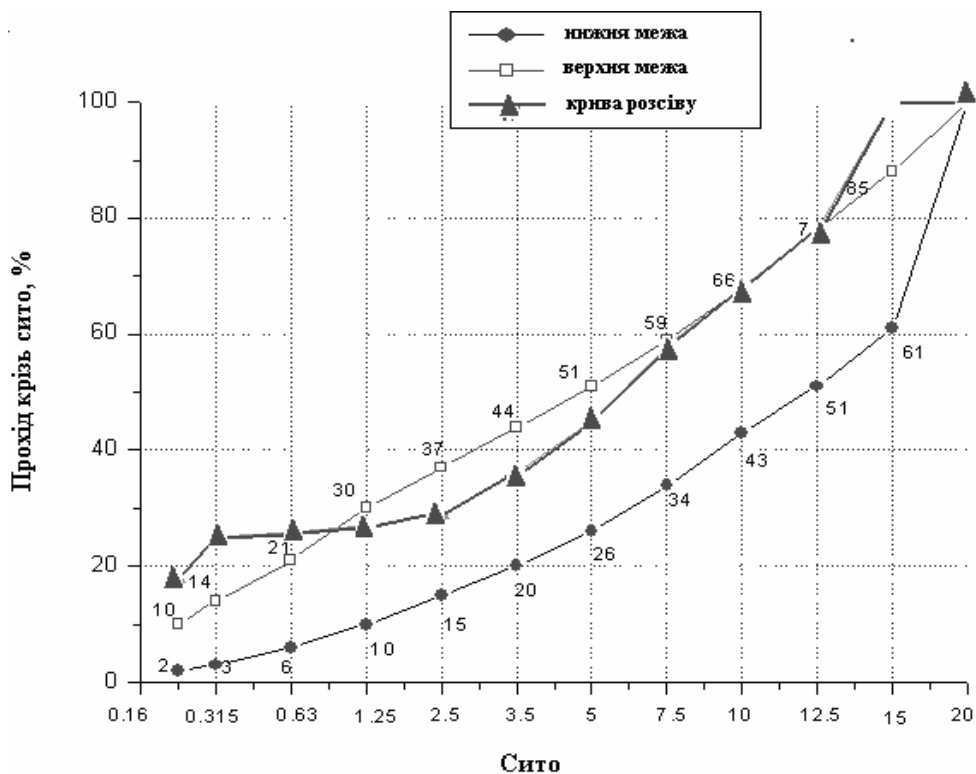


Рис. 4. Ситові криві поліфракційного заповнювача для важкого бетону

Проведеними дослідженнями встановлено, що використання поліфракційного заповнювача, мікрозаповнювача в комплексі з модифікованими цементуючими системами дає змогу одержувати з високорухливих бетонних сумішей (ОК=21 см) бетони міцністю 61 МПа і водонепроникністю W20 (рис. 5). Результати визначення рухливості бетонної суміші в часі показали, що зменшення усадження конуса протягом двох годин становить 1 см, що відповідає вимогам щодо високофункціональних бетонів.

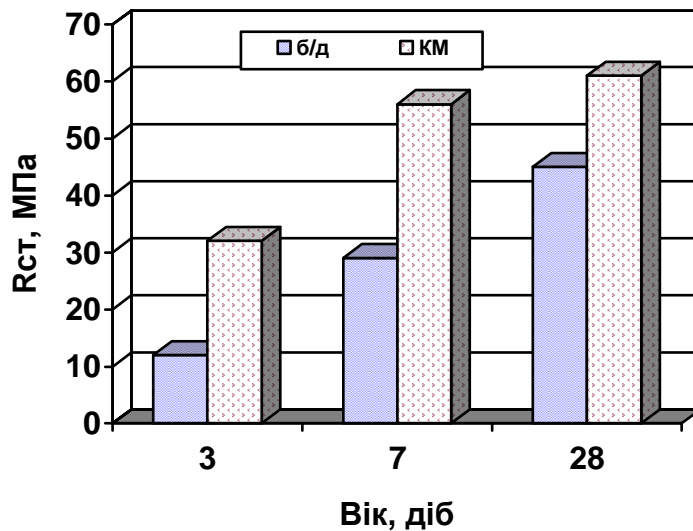


Рис. 5. Вплив комплексного модифікатора на міцність бетону

Результати визначення параметрів пористої структури високофункціонального бетону на основі модифікованих цементуючих систем згідно з ГОСТ 12730.4 свідчать про те (таблиця), що використання комплексного модифікатора та мікрокремнезему дає змогу регулювати параметри інтегральної та диференціальної пористості матеріалу (показник середнього розміру пор – λ_1 та показник однорідності пор за розмірами – α). Введення комплексного модифікатора уможливило покращити порову структуру матеріалу – зменшити середній розмір пор, кількість макропор та підвищити однорідність пор за розміром із утворенням дрібнопористої структури.

Основні параметри пористої структури

Вид та кількість добавки	В/Ц	ОК, см	Водопоглинення, %		Показник середнього розміру пор, λ_1	Показник однорідності пор за розмірами, α
			за масою W_m	за об'ємом W_o		
-	0,52	20	2,50	5,79	8,45	0,21
1 мас. % КМ	0,39	27	1,92	4,51	1,74	0,26
1 мас. % КМ+ 7 мас. % МК	0,39	27	1,88	4,27	1,14	0,50

Висновок. Підбір поліфракційного складу заповнювача та використання модифікованих цементуючих систем з суперпластифікаторами нового покоління полікарбоксилатного типу дає змогу направлено керувати мікро-, мезо- та макроструктурою високорухливих бетонних сумішей (P5) та одержувати високофункціональні бетони, що забезпечить високі гарантовані параметри експлуатаційної надійності будівель і споруд в умовах складних дій довкілля і навантажень.

1. Чарнецки Л., Курдовски В. Будущее бетона // Збірник праць ІХ Міжнародної науково-практичної конференції. – Запоріжжя, 2007. – С. 13–21. 2. Jamrozny Ż. Beton i jego technologie. – Warszawa: Wydawnictwo naukowe pwn, 2000. – 486 s. 3. Рунова Р.Ф., Руденко И.И., Троян В.В. Концепция разработки высокопрочных бетонов на основе отечественной минеральной базы / Міжвідомчий науково-технічний збірник “Будівельні конструкції”. – К.: НДІБК, 2009. – Вип. 72. – С. 24–35. 4. Модифікатори нової генерації для бетонів / М.А. Саницький, О.Р. Позняк, У.Д. Марущак, М.М. Чемерис та ін. // Будівельні матеріали та вироб. – 2006. – № 1. – С. 5–7.