

УДК 666.972:666.9.015.66

DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2021.92.2.74

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СУЧАСНИХ СУПЕРПЛАСТИФІКАТОРІВ НА
ВЛАСТИВОСТІ ДОРОЖНІХ ЦЕМЕНТНИХ БЕТОНІВТолмачов С. М.¹, Бєліченко О. А.¹, Москаленко О. А.²,
Дорошенко М. А.¹, Покуса Ю. П.¹¹ Харківський національний автомобільно-дорожній університет² ТОВ «МЦ Баухемі»

Анотація. У статті наведено результати досліджень властивостей дорожнього цементного бетону з комплексними домішками з вмістом полікарбоксилату і лігносульфонату від 30 до 70 % кожного компонента. Встановлено, що зі зміною вмісту полікарбоксилату в складі домішки змінюється швидкість зростання міцності бетону, а його водопоглинання та стиранність змінюються несуттєво, однак міцність бетону та морозостійкість в марочному стані взагалі не змінюються.

Ключові слова: суперпластифікатор, дорожній цементний бетон, міцність, морозостійкість, водопоглинання, стиранність.

Вступ

Традиційно у технології дорожніх цементних бетонів з метою поліпшення їхньої якості використовують пластифікувальні домішки. На сьогодні номенклатура хімічних домішок для бетонів досить велика. Їх розрізняють за хімічним складом, а отже, за ефектом дії. За хімічним складом пластифікувальні домішки поділяють на лігносульфонати (ЛС), меламінформальдегідні (МФ) і нафталінформальдегідні (НФ) олігомери, поліакрилати і полікарбоксилати (ПК). На думку деяких дослідників, застосування сучасних ПК суперпластифікаторів (СП), зокрема в литих сумішах, може суттєво покращувати властивості бетонів на їхній основі. Однак застосування чистих ПК у бетонах з помірно рухомих сумішей, наприклад для покриттів доріг, призводить до швидкого тужавлення цементів і твердіння бетонів, що є недопустимим. Застосування чистих ЛС у технології дорожніх бетонів навпаки уповільнює набір міцності бетонів. Тому доцільним є створення і застосування СП на основі сумішей ПК і ЛС, що робить дослідження впливу таких СП на властивості дорожніх цементних бетонів актуальними.

Аналіз публікацій

Лігносульфонати – це загальна назва солей лігносульфонової кислоти [1]. Їх отримують у процесі оброблення деревини розчинами гідросульфідів лужних металів за температури 140 °С (рис. 1).

Технологія виробництва лігносульфонатів здійснюється в декілька стадій. Під час ви-

бничого процесу відбувається часткове розчинення лігніну (відходи перероблення деревини) у воді. Потім до цього розчину додають сірчану кислоту з метою окислення лігніну та отримання бензилсульфонової кислоти.

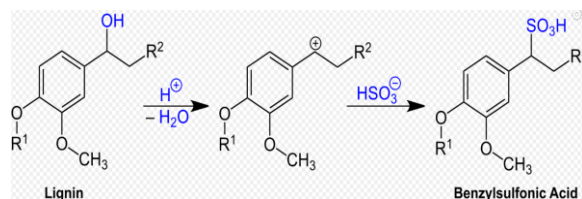


Рис. 1. Технологія отримання лігносульфонату [1]

На кінцевій стадії процесу після взаємодії сполуки натрію з цією кислотою утворюється натрієва сіль бензилсульфонокислоти, яка і є основою лігносульфонатів. Реакції здійснюються в спеціальних ректифікаційних колонах за підвищеного тиску та температури з метою прискорення процесу. Однак у процесі отримання лігносульфонатів технічних (ЛСТ) у їхньому складі утворюються так звані «цукри», формули яких схожі з формулою звичайного цукру. Наявність цих сполук у складі ЛСТ не дозволяє ефективно їх використовувати в бетонах. Це пов'язано з сильною сповільнювальною дією цукрів, які за умови їхньої великої кількості можуть не тільки сповільнити процеси тужавлення та твердіння цементу, а й взагалі зупинити процес його гідратації.

Загалом ефект дії ЛС полягає в зниженні витрати цементу до 12 % або в підвищенні міцності бетону в проектному стані до 25 %, у поліпшенні технологічних властивостей бетонної суміші (легкоукладальність, однорідність тощо), у можливості регулювання рухливості бетонної суміші в часі, швидкості процесів схоплювання, твердіння, тепловиділення тощо [2]. Основний механізм дії ЛС полягає в адсорбції молекул ЛС на позитивно заряджених поверхнях цементних зерен, їхнього перезарядження та створення електростатичного відштовхування частинок. Адсорбція ЛС є лінійною, отже, відштовхування частинок відбувається переважно в площині.

Однак поява високофункціональних бетонів (НРС) висуває більш високі вимоги до хімічних домішок, які застосовуються: наприклад, необхідно знизити водопотреби до 35...40 % (В/Ц 0,3...0,28), що дозволяє отримувати бетони, міцністю понад 100 МПа. Цим вимогам відповідають сучасні СП на основі полікарбоксилатів.

За будовою полімер ПК СП має гребінчасту структуру і складається з основного ланцюга – полікарбоксильної кислоти та бічних алкіленоксидних відгалужень різної молекулярної маси (рис. 2). Бічні ланцюги ПК розташовуються в об'ємному просторі. На відміну від структури ЛС, така структура ПК забезпечує частинкам цементу електростатичне та стеричне (просторове) відштовхування. Наявність іонного заряду основного ланцюга необхідна для адсорбції полікарбоксилату на поверхні цементних зерен і формування електростатичного ефекту, тоді як бічні ланцюжки молекули забезпечують стеричне відштовхування, що підсилює та подовжує диспергувальну дію. Частинки цементу диспергуються завдяки сукупності дії електростатичного та просторового відштовхування. У результаті за мінімальних доз ПК забезпечується висока розріджувальна здатність, нерозшарованість бетонних сумішей і їхні високі експлуатаційні характеристики [3–5].

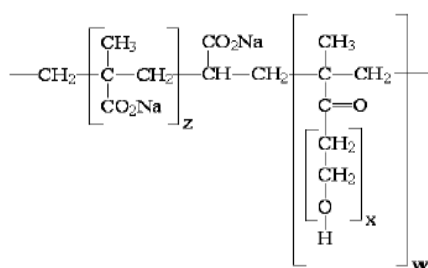


Рис. 2. Структурна формула полікарбоксилату

Необхідно зазначити, що в механізмі дії СП типів НФ, МФ, ЛС переважає ефект електростатичного відштовхування частинок цементу та стабілізації, викликаний тим, що адсорбційні шари з молекул СП підвищують величину ζ -потенціалу на поверхні цементних частинок. Величина ζ -потенціалу залежить від адсорбційної здатності СП (чим вищою є величина адсорбції, тим більшою є абсолютна величина ζ -потенціалу, що є негативною характеристикою) [6].

У механізмі дії СП типу П функція ζ -потенціалу є меншою, а взаємовідштовхування частинок цементу та стабілізація суспензії забезпечуються внаслідок переважного просторового ефекту. Таку відмінність фахівці пов'язують з будовою молекул СП типів НФ, МФ, ЛСТ, які характеризуються лінійною формою полімерного ланцюга. Для СП типу П характерні поперечні зв'язки, а також дво- або тривимірні форми. Саме поперечні ланки створюють адсорбційну об'ємну захисну оболонку навколо частинок твердої фази, запобігаючи злипанню частинок і сприяючи їхньому взаємовідштовхуванню.

Необхідно зазначити, що товщина адсорбційного шару зазвичай більше, ніж в інших типах суперпластифікаторів, а отже, в загальному об'ємі вільної і адсорбційно-зв'язаної води в системі частка останньої збільшується. Сили взаємовідштовхування, що викликають суперпластифікатори типу полікарбоксилатів, майже вдвічі більше за сили відштовхування, що викликаються МФ і НФ, і втричі більше за сили, що викликають ЛСТ.

Вищезазначене дозволяє стверджувати, що об'єднання позитивних властивостей ЛС і СП дозволить регулювати властивості бетонів завдяки зміні вмісту компонентів СП.

Мета і постановка завдання

Метою роботи є дослідження впливу сучасних хімічних домішок різноманітних типів на основні властивості дорожніх цементних бетонів.

Матеріали, які застосовували в роботі

У дослідженнях використовували цемент ПЦ І-500 Н виробництва ПАТ «ЮГцемент» (смт Ольшанське, Миколаївська область) філії ПРАТ «Дікергофф Цемент Україна», щебінь гранітний фракцій 5–10 мм та 10–20 мм, пісок кварцовий з модулем крупності $M_{кр} = 2,3$, суперпластифікувальні домішки Fk 59 та Fk 63E фірми MC-Bauchemie (Німеччина).

Для визначення показників якості дорожнього цементного бетону з сучасними суперпластифікаторами використовували стандартні методики згідно з чинними нормативними документами.

Експериментальні дослідження

На кафедрі технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії ХНАДУ протягом 25 років здійснюють дослідження властивостей дорожніх цементних бетонів із СП, до складу яких належить ПК.

Починаючи з 30-х років минулого століття, найбільш часто в технології дорожніх бетонів використовували ЛС. З появою ПК найпоширенішими сучасними СП стали різноманітні комбінації цих компонентів.

У цих дослідженнях використовували СП, до складу якого належить приблизно 70 % ПК і 30 % ЛС (Fk 59), а також СП, до складу якого належить приблизно 30 % ПК і 70 % ЛС (Fk63E). Умовно їх позначають як полікарбоксилатна та лігносульфонатна домішки.

Дослідження кінетики набору міцності бетонами з різноманітними домішками демонструють (табл. 1), що бетони з домішкою Fk 59 набирають міцності дуже швидко. Наприклад, до 3 діб тверднення міцність бетонів з цим СП досягає 80 % марочної, а до 7 діб – 95%. Для дорожніх бетонів це явище небажане, тому що за високої швидкості набору міцності всередині бетону можуть виникати значні внутрішні напруги. Згідно з ДСТУ 8858 «Суміші цементобетонні дорожні та цементобетон дорожній. Технічні умови» [7] необхідно, щоб набір міцності монолітних бетонів для верхніх шарів автомобільних доріг здійснювався з помірною швидкістю: 50...60 % від марочної міцності протягом 3 діб, 70...85 % від марочної міцності протягом 7 діб. Тому в складі СП було збільшено вміст ЛЗ для створення домішки Fk63E.

Таблиця 1 – Кінетика набору міцності бетонів під час стискання з різноманітними типами домішок

Вид домішки	Міцність на стискання, діб, $R_{ст}$, МПа		
	3	7	28
без домішки	23,3	30,2	35,8
Полікарбоксилатна Fk 59	39,4	46,5	49,4
Лігносульфонатна Fk63E	33,6	38,9	47,5

Бетони з домішкою Fk63E повільніше набирають міцності. Наприклад, до 3 діб тверд-

нення міцність бетонів з цим СП досягає 70 % марочної, а до 7 діб – 82 % марочної. Це на 16 % нижче, як порівняти з бетонами з домішкою Fk 59.

Бетони без СП також досить швидко набирають міцності, що пов'язано з особливостями мінерального та гранулометричного складу цементу. Протягом 3 діб їхня міцність досягає 65 % марочної, а протягом 7 діб – 85 % марочної.

Аналогічна тенденція спостерігається і в процесі набору міцності бетонами за згинанням (табл. 2). Бетони з домішкою Fk 59 до 7 діб твердіння досягають міцності швидше, ніж бетони з домішкою Fk63E.

Таблиця 2 – Кінетика набору міцності бетонів за згинанням з різноманітними типами домішок

Вид домішки	Міцність за згинанням протягом, діб., $R_{зг}$, МПа		
	3	7	28
без домішки	3,8	4,2	5,4
Полікарбоксилатна Fk 59	6,2	6,6	7,5
Лігносульфонатна Fk63E	5,0	6,2	7,3

У марочному стані 28 діб бетони з двома типами домішок мають міцність за згинанням на рівні 7,3...7,5 МПа. Це відповідає класу бетону за міцністю на розтягнення за згинанням $B_{тз}$ 5,6.

Необхідно зазначити, що вплив цих СП на міцність бетонів полягає в тому, що за умови приблизно однакової марочної міцності швидкість її набору уповільнена для Fk63E та збільшена для Fk 59.

Були здійснені дослідження експлуатаційних показників якості бетонів з домішками двох типів. В експериментальних дослідженнях використовували два комплекси домішок, які містили СП та повітревтягувальну домішку.

В експлуатаційних умовах бетон дорожніх покриттів піддається дії води. Це можуть бути атмосферні опади, а також ґрунтові води, які в осінній або весняний період можуть підніматися до поверхні. Відомо, що будь-який матеріал, який знаходиться в зволоженому стані, відповідно до ефекту Ребіндера, руйнується значно легше і з меншими зовнішніми навантаженнями. Чим більша величина зволоження, тим швидше і повніше руйнування, тим більша область від нього потерпає. Бетон не є винятком, що призводить до необхідності вивчення величини його водопоглинання або

водонасичення. Крім того, ці показники є непрямими характеристиками морозо- і корозійної стійкості бетону. Чим менша величина водонасичення, тим менша небезпека руйнування бетону внаслідок заморожування води або кристалізації солей у порах, які займає вода або водні розчини.

Найбільш простим способом зниження величини водопоглинання є ущільнення структури бетону на всіх її рівнях. Це можна забезпечити вибором оптимального щодо щільності і міцності співвідношення між крупним і дрібним заповнювачем, а також між фракціями щебеню. Можна також збільшити витрату в'язальної речовини або додати до складу бетону мікронаповнювач, однак ці способи призведуть до подорожчання вартості бетону але не до істотного зниження водопоглинання. Склад бетону, який досліджений у цій роботі пройшов апробацію під час будівництва покриттів автомобільних доріг і є оптимальним щодо вибору співвідношення між компонентами. Тому найбільш ефективним способом зниження водопоглинання в цьому випадку є додавання до бетону суперпластифікатору, який знижує кількість вільної води, необхідної для легкоукладальності й ущільнення бетонної суміші. Ця вода в бетоні далі буде існувати у вільному об'ємному вигляді або в капілярах. У цих станах вода буде випаровуватися з бетону, утворюючи пори та порожнечі. Ці пори будуть заповнюватися водою або водними розчинами, знижуючи показники бетону. Водопоглинання демонструє те, наскільки великою є кількість таких дефектів структури.

Дослідження демонструють, що водопоглинання бетонів (табл. 3) з різноманітними типами домішок не тільки не перевищує рекомендованих показників (згідно з ДСТУ 8858 водопоглинання не повинно перевищувати 4...5 %), але фактичні значення цього показника в 2 і більше разів менше, ніж рекомендовано нормативними документами для дорожніх цементних бетонів. Водопоглинання бетонів, що містять суперпластифікатор полікарбоксилатного типу Fk 59, менше (на 10 %), ніж бетонів з суперпластифікаторами на основі лігносульфонату Fk63E. Але загалом отримані результати демонструють формування щільної і міцної структури бетонів з високою довговічністю.

Це підтверджують прямі дослідження морозостійкості бетонів. Їхня морозостійкість відповідає марці за морозостійкістю F200, що необхідно для дорожніх бетонів. Морозостій-

кість бетонів, які містять суперпластифікатори двох типів, перевищує марку F200. Це вище за вимоги, які висуваються до дорожніх бетонів верхніх шарів покриттів відповідно до ДСТУ 8858 [7].

Необхідно зазначити, що вплив цих домішок на морозостійкість приблизно однаковий.

Ще одним важливим експлуатаційним показником дорожніх цементних бетонів, зокрема верхніх шарів дорожнього покриття, є їхня зносостійкість. Її оцінюють за показником стираності. На сьогодні відповідно до ДСТУ 8858 рекомендована максимально можлива величина стираності становить 0,5 г/см² поверхні, яка піддається зношенню.

Таблиця 3 – Морозостійкість та водопоглинання бетонів

Вид та кількість домішки, % від m _ц	R _{ср} , МПа (протягом 28 діб)	Водопоглинання, %	Коефіцієнт морозостійкості після кількості циклів	
			10	20
Fk 59 – 0,5 + Air 202 – 0,085	46,8	1,80	1,01	0,98
Fk63E – 0,5 + Air 202 – 0,085	44,2	2,06	1,00	0,97

Таблиця 4 – Стираність бетонів

Вид домішки	Стираність, G, г/см ²
без домішки	0,26
Полікарбоксилатна Fk 59	0,18
Лігносульфонатна Fk63E	0,21

Результати дослідження стираності бетонів з різноманітними типами домішок наведені в табл. 4. Стираність бетонів з двома типами домішок нижче за максимально рекомендовану для дорожніх цементобетонів верхніх шарів дорожнього одягу більше ніж в 2 рази.

Отримані результати демонструють, що бетони з сучасними СП двох типів значно підвищують зносостійкість дорожніх бетонів верхніх шарів покриття.

Висновки

1. Дослідження демонструють, що зменшення вмісту ПК внаслідок збільшення кількості ЛС у складі СП призводить до уповільнення набору міцності бетонами протягом 3...7 діб, однак марочна міцність бетонів залишається однаковою.

2. Визначено, що зміна вмісту ПК у складі СП не призводить до зміни морозостійкості бетонів. Водопоглинання бетонів у разі збі-

льшення кількості ЛС майже не збільшується.

3. Стираність бетонів у разі зменшення вмісту ПК у складі СП зростає не більше ніж на 15 %.

Література

1. Лігносульфонат. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/82> (дата звернення: 20.05.2020).
2. Гоц В. І. Бетони і будівельні розчини. Київ: ТОВ УВПК «ЕксОб», Київ: КНУБА, 2003. 472 с.
3. Модификация цементных бетонов малыми легирующими добавками / Хозин В. Г., Морозова Н. Н., Сибгатуллин И. Р., Сальников А. В. Строительные материалы. 2006. № 10. С. 30–32.
4. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. Москва: Стройиздат, 1998. 768 с.
5. Высокоэффективные суперпластификаторы на базе эфиров поликарбоксилатов: принцип действия, факторы, влияющие на их эффективность в бетонах; возможности применения в современных технологиях производства бетона. URL: https://bau-s66.ru/stati/article_post/dobavki-v-beton (дата звернення: 20.05.2020).
6. Изотов В. С., Соколова Ю. А. Химические добавки для модификации бетона. Москва: Палеотип, 2006. 244 с.
7. ДСТУ 8858:2019. Суміші цементобетонні дорожні та цементобетон дорожній. Технічні умови. Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2020. 20 с.

References

1. Lignosul'fonat [Lignosulfonate]. Available at: <https://ru.wikipedia.org/wiki/82> (accessed: 20 May 2020). [in Ukrainian].
2. Goc V. I. Betyony i budivel'ni rozchyny [Concrete and mortars]. Kyi'v: TOV UVPK «EksOb», Kyi'v: KNUBA, 2003. 472 p. [in Ukrainian].
3. Modifikatsiia tsementnykh betonov malymi legiruiushchimi dobavkami [Modification of cement concretes with small alloying additions] / Khozin V. G., Morozova N. N., Sibgatullin I. R., Sal'nikov A. V. Stroitel'nye materialy – Construction Materials. 2006. No. 10. Pp. 30–32. [in Russian].
4. Batrakov V. G. Modifitsirovannyye betony. Teoriia i praktika [Modified concrete. Theory and practice]. Moskva: Stroizdat, 1998. 768 p. [in Russian].
5. Vysokoeffektivnyye superplastifikatory na baze efirov polikarboksilatov: printsip deistviia, faktory, vliiauiushchie na ikh effektivnost' v betonakh; vozmozhnosti primeneniia v sovremennykh tekhnologiakh proizvodstva betona (Highly effective superplasticizers based on polycarboxylate esters: principle of action, factors affecting their effectiveness in concrete; application possibilities in modern concrete production technologies). Available at: https://bau-s66.ru/stati/article_post/dobavki-v-beton (Accessed: 20 May 2020). [in Russian].

6. Izotov V. S., Sokolova Iu. A. Khimicheskie dobavki dlia modifikatsii betona [Chemical additives for concrete modification]. Moskva: Paleotip, 2006. 244 p. [in Russian].
7. DSTU 8858:2019. Sumishi cementobetonni dorozhni ta cementobeton dorozhnij [State Standard 8858:2019. Road cement concrete mixes and road cement concrete. technical conditions]. Tehnichni umovy. Kyi'v: DP «UkrNDNC», 2020. 20 p. [in Ukrainian].

Толмачов Сергій Миколайович¹, д.т.н., проф. каф. технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, Tolmachov.serg@gmail.com, тел. +38 050-303-68-48,

Беліченко Олена Анатоліївна¹, к.т.н., ст. наук. співр. каф. технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, Olena.belichenko@gmail.com, тел. +38 066-802-66-50,

Москаленко Олександр Андрійович², керівник напрямку СІ (Concrete Industry), ТОВ «МЦ Баухемі», Oleksandr.Moskalenko@mc-bauchemie.ua, тел. +38 067-402-91-72,

Дорошенко Микита Андрійович¹, студент, каф. технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, nik.doroshenko.00@ukr.net, тел. +38 099-264-61-60,

Покуса Юрій Петрович¹, студент, каф. технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, pokusa.yura@gmail.com, тел. +38 097-804-52-73,

Study of the influence of modern superplasticizers on the properties of road cement concrete

Abstract. In the technology of road concrete, the use of plasticizing additives is mandatory. In the last century, the most widely used plasticizers are lignosulfonates. These additives reduce the water demand of concrete mixtures by 10...15 % and increase the strength of concrete by 20...25 %. However, the presence of sugars in their composition leads to a strong slowdown of the hardening processes and can lead to a decrease the strength of concrete at the age of 28 days. In this century, modern superplasticizers based on polycarboxylates began to be widely used in industrial and civil construction. They were mainly used for the manufacture of cast concrete mixtures. On the other hand, their use in moderately mobile concrete mixes allows reducing water demand by 35...40 % and increasing strength by 60...100 % compared to concretes without additives. However, in such mixtures the use of polycarboxylates leads to a quick setting of the cement and an accelerated set of concrete strength. This does not meet the requirements of the road concrete standards. The goal of the work is to study the influence of modern chemical additives of various nature on the basic properties of road cement concrete. The article is devoted to the actual problem of the effective use of polycarboxylate superplasticizers

in road cement concrete. To solve it, certain amounts of polycarboxylate and lignosulfonate are introduced into the superplasticizer. This allows you to use the positive properties of both components of the additive. The article shows the results of studies of the properties of concrete with additives, which contain from 30 to 70% of each component. It was found that with a change in the content of polycarboxylate in the additive composition, the rate of strength growth changes, the water absorption and abrasion of concrete change slightly, but the strength at the age of 28 days and the frost resistance of concrete do not change.

Key words: *superplasticizer, road cement concrete, strength, frost resistance, water absorption, abrasion.*

Tolmachev Serhii¹, Doct. of Science, professor, Department of the Technology of Road Building Material and Chemistry, Tolmachev.serg@gmail.com, tel. +38 050-303-68-48,

Belichenko Olena¹, Ph.D., Senior Researcher, Department of the Technology of Road Building Material and Chemistry, Olena.belichenko@gmail.com, tel. +38 066-802-66-50,

Moskalenko Oleksandr², Head of CI (Concrete Industry), LLC «MC-Bauchemie», Oleksandr.Moskalenko@mc-bauchemie.ua, tel. +38 067-402-91-72,

Doroshenko Nikita¹, student, Department of the Technology of Road Building Material and Chemistry, nik.doroshenko.00@ukr.net, tel. +38 099-264-61-60,

Pokusa Yuriy¹, student, Department of the Technology of Road Building Material and Chemistry, pokusa.yura@gmail.com, tel. +38 097-804-52-73

¹Kharkov National Automobile and Highway University, 25, Yaroslava Mudrogo str., Kharkiv, 61002, Ukraine,

²LLC «MC-Bauchemie», Mayakovsky str., 38, 07541, Kiev region, Berezan.