

БАЛЫКОВ А. С., ВОЛОДИН С. В., КОРОВКИН Д. И., ВОЛОДИН В. В., НИЗИНА Т. А.
ВЛИЯНИЕ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНОГО СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА
И МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЧНОСТНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ
ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ ¹

Аннотация. В работе представлены результаты исследования влияния минеральных добавок различного состава (кремнеземистая, алюмосиликатная, сульфоалюминатная, карбонатная) и поликарбоксилатного суперпластификатора на подвижность, плотность и предел прочности при сжатии цементных систем. Выявлены оптимальные концентрации добавок, позволяющие получать модифицированные цементные композиты с повышенными прочностными показателями.

Ключевые слова: цементные композиты, минеральные добавки, пластификатор, микрокремнезем, метакеолин, расширяющий сульфоалюминатный модификатор, микрокальцит, распыл, плотность, предел прочности при сжатии.

BALYKOV A.S., VOLODIN S.V., KOROVKIN D. I., VOLODIN V.V., NIZINA T.A.
EFFECTS OF POLYCARBOXYLATE FLEXIBILIZER AND MINERAL ADDITIVES
ON STRENGTH CHARACTERISTICS OF CEMENT COMPOSITES

Abstract. The paper presents the results of a study of the effects of mineral additives of various compositions (silica, aluminosilicate, sulfoaluminate, carbonate) and polycarboxylate flexibilizer on the mobility, density, and compressive strength of cement systems. Optimal concentrations of additives, which make it possible to obtain modified cement composites with increased strength indicators, have been found.

Keywords: cement composites, mineral additives, flexibilizer, microsilica, metakaolin, expanding sulfoaluminate modifier, microcalcite, flow, density, compressive strength.

Разработка эффективных составов цементных бетонов с улучшенными физико-механическими свойствами является одним из ключевых направлений в развитии современного строительства. Получение бетонов с заданными показателями свойств при сокращении энергетических и материальных затрат является характерной особенностью современной строительной технологии.

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-29-12036 «Разработка принципов управления фазовым составом и минерало-морфологическим состоянием структуры модифицированного цементного камня для повышения сопротивления высокопрочных мелкозернистых и легких бетонов и фибробетонов климатическим и эксплуатационным воздействиям».

Наиболее эффективным способом улучшения эксплуатационных качеств бетона является введение в его состав модифицирующих добавок и частичной замены ими клинкера. Из всего их многообразия на сегодняшний день наибольшую эффективность показали [1]:

- суперпластификаторы на основе поликарбоксилатов, позволяющие снизить водоцементное отношение (до 35÷40% и более) [2; 3]. Они обладают высокой разжижающей способностью по сравнению с традиционными добавками данного типа;
- сульфоалюминатные добавки, введение которых в состав композита позволяет регулировать линейные и объемные деформации в процессе твердения [4; 5];
- карбонатные добавки (известняки, доломиты), применение которых приводит к повышению прочностных показателей за счет способности кальцита, являющегося составной частью добавок данного типа, выступать в качестве центра кристаллизации новообразований, что приводит к формированию кристаллизационных оболочек и срастанию частиц [6–8];
- высокодисперсные пуццолановые добавки (микрокремнезем и метакраин), обладающие высокой реакционной активностью [9].

Целью исследования является установление закономерностей влияния поликарбоксилатного суперпластификатора и минеральных добавок (МД) различного состава (кремнеземистая, алюмосиликатная, сульфоалюминатная, карбонатная) на физико-механические свойства цементных систем с выявлением наиболее эффективных модификаторов и их комплексов. Исследования проводились на цементных системах с суммарной дозировкой минеральных добавок 20% от массы вяжущего (Ц+МД) при фиксированном водовязущем отношении $V/(Ц+МД) = 0,24$. Основным компонентом вяжущего являлся портландцемент 500-Д0-Н (Ц) производства ПАО «Мордовцемент». В качестве контрольного принят состав без минеральных добавок с равным водосодержанием и дозировкой пластификатора 1% от массы портландцемента.

Планирование экспериментального исследования осуществлялось на основе специально синтезированного плана (табл. 1), содержащего 18 опытных точек [9]. При этом варьировалось две группы факторов (табл. 2, 3):

- содержание пластифицирующей добавки и карбонатного наполнителя: x_1 (поликарбоксилатный суперпластификатор Melflux 1641 F (СП)); x_2 (микрокальцит (МКМ));
- тип и дозировка активных минеральных добавок (АМД): v_1 (кремнеземистая АМД – микрокремнезем конденсированный неуплотненный производства АО «Кузнецкие ферросплавы» (МК)); v_2 (алюмосиликатная АМД – высокоактивный метакраин производства ООО «Пласт-Рифей» (ВМК)); v_3 (расширяющий сульфоалюминатный модификатор производства ООО «Парад Русь» (РСАМ)).

Таблица 1

План экспериментального исследования в кодированных величинах

№ состава	Варьируемые факторы в кодированных величинах				
	Первая группа факторов		Вторая группа факторов		
	Вид и содержание наполнителя и суперпластификатора		Вид и содержание АМД		
	x_1 (СП Melflux)	x_2 (МКМ)	v_1 (МК)	v_2 (ВМК)	v_3 (РСАМ)
1	-1	-1	1	0	0
2	-1	-1	0	1	0
3	-1	-1	0	0	1
4	-1	0	0,5	0	0,5
5	-1	1	0	0	1
6	-1	1	0,5	0,5	0
7	0	1	0	1	0
8	0	-1	0	0,5	0,5
9	1	0	0,5	0,5	0
10	0	0	0,333	0,333	0,333
11	1	-1	1	0	0
12	1	-1	0	0	1
13	1	0	0,5	0	0,5
14	1	1	0	0,5	0,5
15	1	1	1	0	0
16	1	-1	0	1	0
17	0	1	0,5	0	0,5
18	0	-1	0,5	0,5	0
Контроль	0	-1	0	0	0

Таблица 2

Уровни варьирования первой группы исследуемых факторов в кодированных величинах и их численные значения

Факторы			Уровни варьирования		
			-1	0	+1
Вид компонента	x_1	СП, % от массы вяжущего (Ц + МД)	0,5	1,0	1,5
	x_2	МКМ, % от массы МД (МК+ВМК+РСАМ+МКМ)	0	25	50

Таблица 3

Уровни варьирования второй группы исследуемых факторов в кодированных величинах и их численные значения

Факторы			Уровни варьирования			
			0	0,333	0,5	1,0
Вид добавки	v_1	МК, % от массы вяжущего (Ц + МД)	0	6,67/5/3,33*	10/7,5/5*	20/15/10*
	v_2	ВМК, % от массы вяжущего (Ц + МД)	0	6,67/5/3,33*	10/7,5/5*	20/15/10*
	v_3	РСАМ, % от массы вяжущего (Ц + МД)	0	6,67/5/3,33*	10/7,5/5*	20/15/10*

Примечание. *Количество АМД при содержании карбонатного наполнителя МКМ соответственно 0/25/50% от массы МД (МК+ВМК+РСАМ+МКМ).

Для обработки результатов экспериментальных исследований применялись методы математической статистики, а для их графической интерпретации – треугольные диаграммы Гиббса-Розебома, построенные с применением программы Statistica 10.0.1011.6.

В качестве основных исследуемых факторов были выбраны: подвижность, предел прочности при сжатии и плотность в нормальных влажностных условиях (28 суток). За показатель подвижности цементной системы принимался диаметр расплыва после 15-ти секундного истечения теста из усеченного мини-конуса (кольцо к прибору Вика по ГОСТ 310.3).

В качестве контрольного в данном исследовании был принят состав без минеральных добавок с содержанием 1% пластификатора Melflux 1641 F от массы вяжущего. Расплыв данного состава из мини-конуса составил 275 мм, предел прочности при сжатии – 98,3 МПа; плотность в равновесном состоянии – 2150 кг/м³.

Для комплексной оценки эффективности влияния минеральных добавок различного вида, а также концентрации суперпластификатора проведем анализ полученных результатов в относительных величинах (рис. 1–3). Судя по полученным данным, ряд модифицированных цементных систем превосходят контрольный состав как по отдельным показателям, так и по их комплексам, что свидетельствует о возможности разработки эффективных цементных вяжущих на их основе.

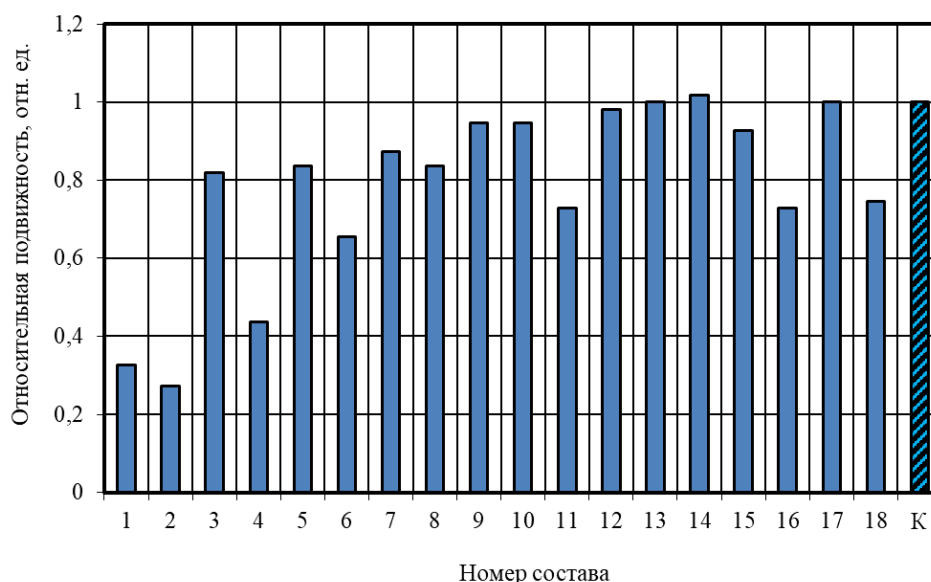


Рис. 1. Изменение относительной подвижности цементного теста (диаметр расплыва из мини-конуса) в зависимости от состава (табл. 1).

Установлено, что варьирование относительного предела прочности при сжатии в возрасте 28 суток для 18 исследуемых составов по сравнению с контрольным происходит в интервале от 0,9 до 1,2 отн. ед. (рис. 3), изменение относительной плотности в нормальном

влажностном состоянии – от 0,96 до 1,02 отн. ед. (рис. 2). При этом введение в состав цементного теста минеральных добавок различного вида приводит к снижению подвижности смесей с учетом концентрации пластифицирующей добавки 0,5, 1,0 и 1,5% от массы вяжущего, соответственно, на 16-73%, до 25 и 27%.

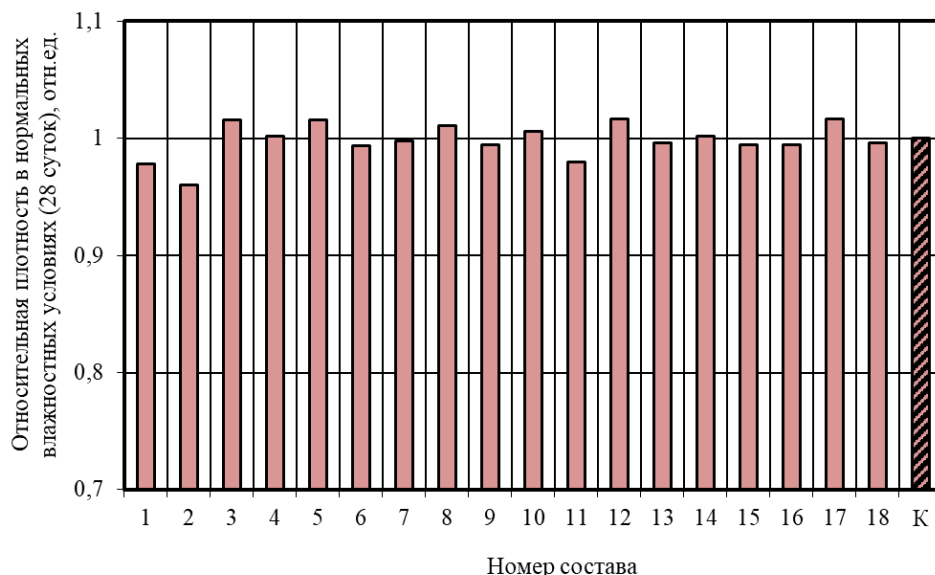


Рис. 2. Изменение относительной плотности модифицированного цементного камня в нормальных влажностных условиях (28 суток) в зависимости от состава (табл. 1).

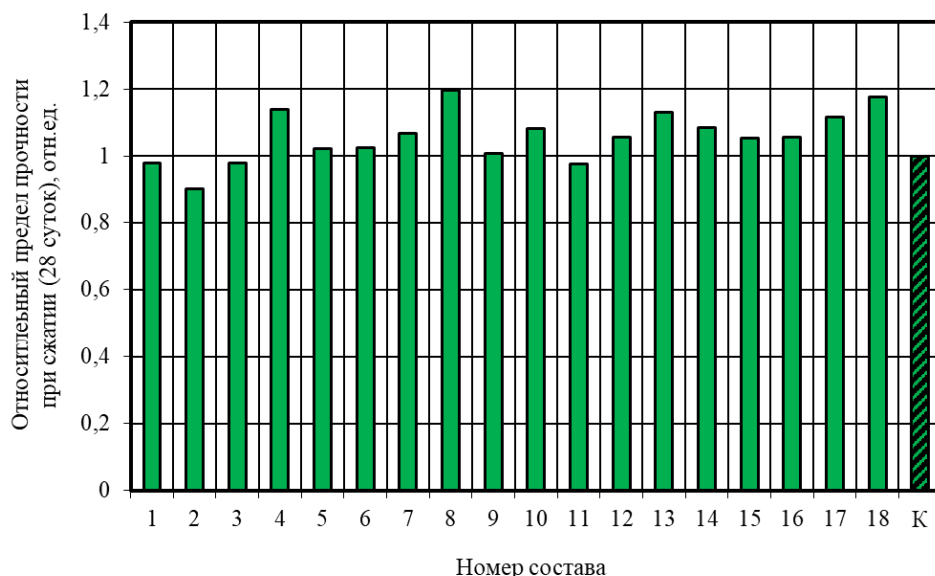


Рис. 3. Изменение относительного предела прочности при сжатии модифицированного цементного камня (28 суток) в зависимости от состава (табл. 1).

Проведем анализ треугольных диаграмм Гиббса-Розебома, описывающих изменение относительного предела прочности при сжатии модифицированных цементных композитов в зависимости от варьируемых параметров (рис. 4). Установлено, что увеличение содержания в составах пластифицирующей добавки приводит к повышению прочностных показателей модифицированного цементного камня в возрасте 28 суток. Наибольший потенциальный

прирост прочностных показателей, достигающий согласно модельным значениям 45% по сравнению с контрольным составом, может быть получен при максимальной концентрации суперпластификатора Melflux 1641 F (1,5% от массы вяжущего) и замене 20% портландцемента на минеральные добавки ВМК и РСАМ, вводимые в равном соотношении.

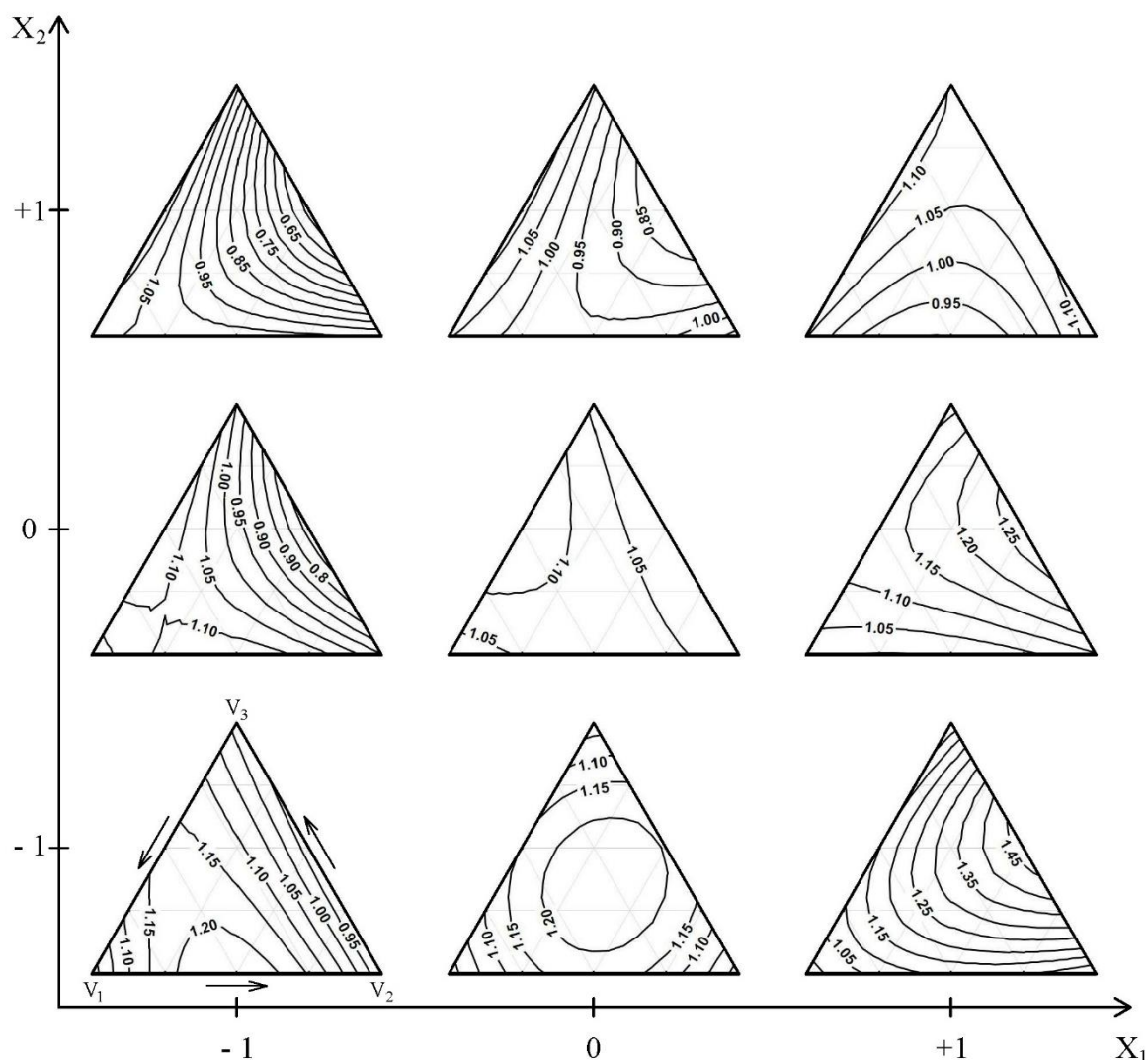


Рис. 4. Треугольные диаграммы Гиббса-Розебома изменения относительного предела прочности при сжатии (отн. ед.) модифицированного цементного камня (28 суток) в зависимости от варьируемых факторов: x_1 – Melflux 1641 F; x_2 – МКМ; v_1 – МК; v_2 – ВМК; v_3 – РСАМ.

Увеличение доли карбонатного наполнителя при всех концентрациях пластификатора приводит к снижению предела прочности при сжатии (рисунок 4), способствуя при этом повышению подвижности смесей. В целом, для всех комбинаций варьируемых факторов x_1 (суперпластификатор Melflux 1641 F) и x_2 (МКМ) могут быть получены составы, не уступающие контрольному пластифицированному (1% от массы вяжущего) композиту без МД. При этом следует выделить следующие комбинации варьируемых факторов, использование которых способствует достижению высоких прочностных показателей (более

20% по сравнению с контрольным составом) при различных концентрациях суперпластификатора Melflux 1641 F от массы вяжущего (Ц + МД):

– 1,5% СП; 25% МКМ, 37,5% ВМК и 37,5% РСАМ от общей массы минеральных добавок;

– 1,0% СП; МК, ВМК и РСАМ в равном соотношении;

– 0,5% СП; 50% МК и 50% ВМК от общей массы минеральных добавок.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования комплексной модификации при разработке эффективных составов цементных вяжущих с повышенными прочностными показателями. Дальнейшее направление исследований будет связано с проведением многокритериальной оптимизации как экспериментальных, так и модельных составов с использованием метода экспериментально-статистического моделирования [10], что позволит выявить составы с комплексом повышенных показателей (подвижность, плотность, предел прочности при сжатии, скорость набора прочности и др.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Низина Т. А., Балыков А. С., Коровкин Д. И., Володин С. В., Володин В. В. Влияние комплексных модификаторов на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и минеральных добавок различного состава на технологические и физико-механические свойства цементных систем // Региональная архитектура и строительство. – 2022. – №1. – С. 28-36.
2. Smirnova O. M. Compatibility of portland cement and polycarboxylate-based superplasticizers in high-strength concrete for precast constructions // Magazine of Civil Engineering. – 2016. – Vol. 66(6). – P. 12-22.
3. Huang H. Improvement on microstructure of concrete by polycarboxylate superplasticizer (PCE) and its influence on durability of concrete // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol. 110. – P. 293-299.
4. Carballosa P. Influence of cement and expansive additive types in the performance of self-stressing and self-compacting concretes for structural elements // Construction and Building Materials. – 2015. – Vol. 93. – P. 223-229.
5. Le Saoût G. Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates // Cement and Concrete Research. – 2013. – Vol. 43. – P. 81-94.
6. Lollini F. Effects of portland cement replacement with limestone on the properties of hardened concrete // Cement and Concrete Research. – 2014. – Vol. 46. – P. 32-40.
7. Tang J. Synergistic effect of metakaolin and limestone on the hydration properties of Portland cement // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol. 223. – P. 177-184.

8. Низина Т. А., Балыков А. С., Коровкин Д. И., Володин В. В., Володин С. В. Оценка физико-химической эффективности минеральных добавок различного состава в цементных системах // Эксперт: теория и практика. – 2021. – №5. – С. 41-47.
9. Балыков А. С., Низина Т. А., Сарайкин А. С., Володин В. В., Потекаев А. В. Исследование водопотребности модифицированной фибробетонной смеси и ее влияния физико-механические характеристики мелкозернистых бетонов [Электронный ресурс] // Огарёв-online. – Раздел «Технические науки». – 2016. – Выпуск 5. – Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/issledovanie-vodopotrebnosti-modificirovannoj-fibrobetonnoj-smesi-i-eyo-vliyaniya-na-fiziko-mexanicheskie-xarakteristiki-melkozernistyx-betonov> (дата обращения 23.03.2022).
10. Ляшенко Т. В., Вознесенский В. А. Методология рецептурно-технологических полей в компьютерном строительном материаловедении. – Одесса: Астропринт, 2017. – 168 с.