

УДК 666.94

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СУПЕРПЛАСТИФІКАТОРА ПОЛІКАРБОКСИЛАТНОГО ТИПУ MasterSure HES 1515 НА ФІЗИКО- МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОМІЦНИХ БЕТОНІВ

О. М. ВАХУЛА, Р. А. ЯЦЮК

Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено вплив суперпластифікатора полікарбоксилатного типу MasterSure HES 1515 на фізико-механічні властивості високоміцних бетонів. Встановлено взаємозв'язок гідратації і структуроутворення цементних систем та вмісту введенного суперпластифікатора, що дало змогу виявити закономірності направленої регулювання технологічних характеристик бетонної суміші та фізико-механічних властивостей бетону. Окрім зниження водопотреби бетонних сумішей та водоцементного співвідношення, MasterSure HES 1515 забезпечує зростання міцності на стиск затверділого бетону внаслідок ущільнення структури. Приріст міцності бетону на стиск максимальний за терміну 2...7 days, а до 28 days тверднення досягає 124,5 МПа. Міцність бетону на розтяг за згину з додатком 2 mass% пластифікатора за раннього терміну тверднення становить 10,9 МПа, а за 28 days – 14,5 МПа. Виявлено, що MasterSure HES 1515 проявляє себе як інтенсифікатор тверднення, що особливо важливо під час виготовлення попередньо напружених конструкцій для передавання напружень арматури бетону в ранні строки.

Ключові слова: цементувальні системи, полікарбоксилатний суперпластифікатор, водоцементне співвідношення (W/C), надвисокоміцний бетон, міцність.

The influence of MasterSure HES 1515 polycarboxylate superplasticizer on the physico-mechanical properties of high-strength concrete was studied. The relationship between the processes of hydration and structuring of cement systems and the content of MasterSure HES 1515 polycarboxylate superplasticizer added to them was established, which made it possible to reveal the regularities of directed regulation of the technological properties of the concrete mixture and the physico-mechanical properties of concrete. When using MasterSure HES 1515 polycarboxylate superplasticizer to reduce water consumption of concrete mixtures and the water-cement ratio (W/C), an increase in the compressive strength of hardened concrete is observed, which is the result of compaction of the structure. The increase in compressive strength reaches its greatest value during 2...7 days and to 28 days of hardening it reaches 124.5 MPa. The tensile strength of concrete for this composition with the addition of MasterSure HES 1515 (2 mass%) at the early age of hardening is 10.9 MPa, and during 28 days – 14.5 MPa. Thus, the MasterSure HES 1515 polycarboxylate type superplasticizer manifests itself as a hardening intensifier, which is especially important during the manufacture of prestressed structures for transferring the stresses of concrete reinforcement in early periods.

Keywords: cementing systems, polycarboxylate superplasticizer, water-cement ratio (W/C), high-strength concrete, strength.

Вступ. Суперпластифікатори (СП) широко застосовують у бетонах завдяки високій розріджувальній здатності. Вони є диспергаторами-стабілізаторами, які утворюють у результаті адсорбції на поверхні розділу твердої та рідкої фаз структуровану плівку під час гідратації цементу, що дає змогу знизити вміст води в бетонних сумішах і поліпшити легкоукладальність свіжого бетону [1]. До них

Контактна особа: О. М. ВАХУЛА, e-mail: orest.m.vakhula@lpnu.ua

належать полікарбоксилатні ефіри (PCE) – група водорозчинних полімерів із типовою гребінчастою будовою (полікарбоксилатний скелет і бічні ланцюги поліетиленоксиду (PEO)). За додавання PCE у свіжі цементні системи полімер швидко адсорбується на цементних зернах через сильну електростатичну взаємодію між карбоксилатними зв'язувальними групами в полімерній основі та зарядженими мінеральними поверхнями. Таким чином, генероване електростатичне відштовхування та стерична перешкода між зернами цементу призводять до значно кращого їх диспергування, при цьому досягають високого коефіцієнта зменшення води [2], а плинність бетону суттєво підвищується [3]. PCE забезпечують водовідновлювальну здатність, поліпшення рухливості та менші вимоги до дозування порівняно з попередніми поколіннями суперпластифікаторів, а саме: полінафталінсульфонат (PNS), полімеламінсульфонат (PMS) і ацетонформальдегідсульфонат (AFS) поліконденсати [4]. Диспергувальну здатність PCE регулюють структурними параметрами: молекулярною масою, густиною заряду або довжиною бічного ланцюга [5].

Мета роботи – дослідити вплив суперпластифікатора MasterSure HES 1515 на фізико-механічні властивості високоміцних бетонів; створити на основі модифікованих цементувальних систем високоміцні бетони з поліпшеними будівельно-технічними характеристиками.

Матеріали та методика експерименту. Для приготування бетонної суміші використали високомарочний портландцемент ПЦ І-500Р-Н виробництва ПрАТ “Івано-Франківськцемент”, виготовлений на основі портландцементного клінкеру нормованого мінералогічного складу, та дрібний пісок Миколаївського (Львівська обл., $\rho = 1370 \text{ kg/m}^3$) та Ясинецького (Львівська обл., $\rho = 1350 \text{ kg/m}^3$) родовищ. Суміш модифікували суперпластифікатором MasterSure HES 1515 виробництва Master Builders Solutions, Польща (рідина з густиною $1,09 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$, $\text{pH } 9 \pm 1$) на основі ефірів полікарбоксилатів для підвищення міцності цементувальних систем внаслідок значного водоредукувального ефекту.

Склад бетонної суміші характеризується таким кількісним вмістом компонентів із витратою матеріалів на 1 m^3 : ПЦ – 800 kg, пісок (Миколаїв) – 1200 kg, пісок (Ясинецький) – 200 kg, MasterSure HES 1515 – 8 kg (1 mass% від маси цементу), вода – 240 kg, водоцементне співвідношення $W/C = 0,3$. Суміш ущільнювали у формах за сталих параметрів вібрації без притиску на стандартному вібростолі з частотою 3000 коливань на min .

Легкоукладальність бетонної суміші оцінювали за показником рухомості, згідно з ДСТУ Б В.2.7-114:2002. Водопоглинання зразків бетону після 28 days тверднення за нормальних умов визначали відповідно до ДСТУ Б В.2.7-170:2008, а клас міцності бетону на стиск – відповідно до ДСТУ Б В.2.7-239:2010 на зразках-призмах розміром $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$, отриманих після випробування на згин згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009, виготовлених і витриманих за нормальних умов (ДСТУ Б В.2.7-224:2009), EN 12390-2), з проб, взятих відповідно до ДСТУ Б В.2.7-114:2002, EN 12350-1.

Сканівну електронну мікроскопію (SEM; на базі растрового мікроскопа електронного мікроаналізатора REMMA-102-02) використовували для визначення форми кристалів новоутворень цементувальної матриці та оцінювання мікроструктури зразків після тверднення за терміну 7 days. Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків виконували на дифрактометрі Aeriss. Розшифрували експериментальний профіль дифрактограми за Рітвельдом у програмному пакеті HighScore+ із використанням кристалографічної бази даних ICDD PDF 4+ 2022 (64-bit).

Результати та їх обговорення. Модифікування портландцементів полімерною складовою дає змогу, змінюючи природу їх поверхні, у широких межах активізувати структуроутворення цементної матриці та поліпшити її мікроструктуру.

ру. Для бетону цього складу з додатком MasterSure HES 1515 (1 mass%) міцність на стиск за раннього терміну становить $f_{cs2} = 61,2$ МПа, через 28 days тверднення $f_{cs28} = 92,8$ МПа (рис. 1а). Міцність такого бетону на розтяг за згину за раннього терміну тверднення $f_{fs2} = 9,41$ МПа, за 28 days – $f_{fs28} = 11,6$ МПа (рис. 1б). Рухомість бетонної суміші характеризується розпливанням конуса 145 mm. Водопоглинання зразків бетону після 28 days тверднення за нормальних умов становить 2,43%.

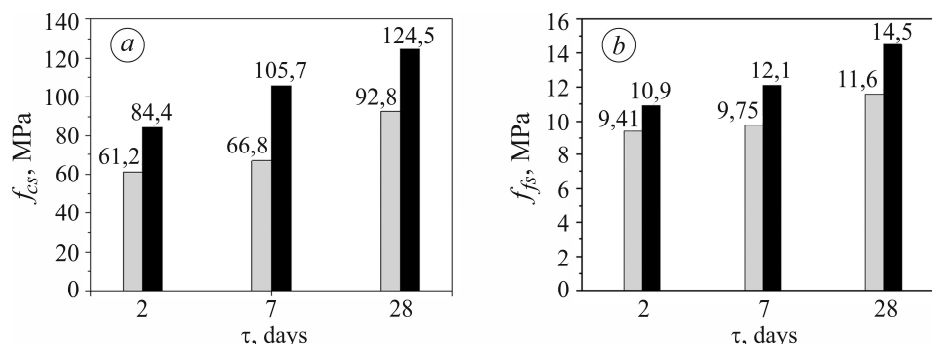


Рис. 1. Міцність на стиск f_{cs} (а) та розтяг за згину f_{fs} (б) бетонів з додатком MasterSure HES 1515 1 mass% (світлі стовпчики) та 2 mass% (темні).

Fig. 1. Compressive strength f_{cs} (a) and tensile flexural strength f_{fs} (b) of concretes with the addition of MasterSure HES 1515 1 mass% (light columns) and 2 mass% (dark).

Важливим чинником для забезпечення високих фізико-механічних властивостей бетону є низьке W/C у межах 0,22...0,3. Підвищуючи вміст суперпластифікатора з одночасним зниженням кількості води, можна досягнути часткового збільшення рухомості бетонної суміші за нижчого W/C, що дасть змогу одержати високоміцний бетон щільної структури.

Для цього виготовили бетон з W/C = 0,25, збільшивши вміст СП до 2 mass%. Бетон такого складу має міцність на стиск f_{cs} за раннього терміну 84,4 МПа, а через 28 days тверднення – 124,5 МПа (рис. 1а). Міцність такого бетону на розтяг за згину $f_{fs2} = 10,9$ МПа, $f_{fs28} = 14,5$ МПа (рис. 1б). Рухомість бетонної суміші характеризується розпливанням конуса 196 mm. Водопоглинання зразків бетону після 28 days тверднення за нормальних умов знизилось до 1,38%.

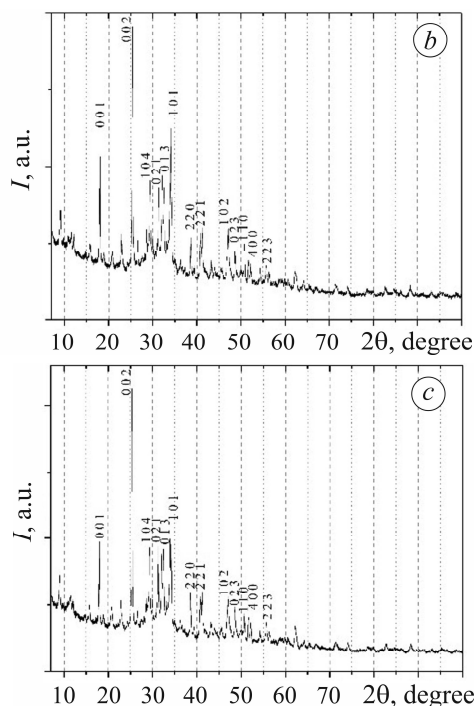
Регулюючи W/C, а також час введення суперпластифікатора, можна впливати на кінетику структуроутворення цементного каменю. На дифрактограмі цементного каменю без додатків (рис. 2а) через 7 days тверднення проявляються лінії ангідриту ($2\theta = 25,45^\circ$), кальциту ($2\theta = 29,48^\circ$) та кальцію гідроксиду (портландиту) з дифракційними піками при $2\theta = 18,1^\circ$; $33,88^\circ$. На дифрактограмах цементного каменю з додатком MasterSure HES 1515 (рис. 2б, с) інтенсивність ліній ангідриту зменшується та з'являються дифракційні максимуми еtringіту ($2\theta = 9,07^\circ$; $32,20^\circ$; $34,94^\circ$) [6, 7]. Крім того, з'являються характерні дифракційні піки C–S–H фази при $2\theta = 29,06^\circ$; $31,94^\circ$ і $49,79^\circ$, які відповідають 104, 021 і 023 кристалічної площини в її структурі, згідно з працями [8–10]. Цементна паста – це, по суті, пористий матеріал, який складається з портландиту (C–H), алюмініатів і негідратованого цементного клінкеру, укладеного в наноструктурований і аморфний продукт гідратації, тобто гель силікату кальцію (C–S–H) [11]. Молекулярна структура PCE (щільність карбоксилатних груп, вміст функціональних груп, молекулярна маса та ступінь полімеризації бічного ланцюга) може впливати на гідратаційну поведінку ПЦ [12], зокрема, на зародження гідратів під час пришвидшення гідратації завдяки хелатним ефектам аніонних груп з йонами Ca^{2+} . Додавання PCE з вищою карбоксильною щільністю подовжує період індук-

The figure consists of three vertically stacked diffractograms labeled (a), (b), and (c). Each plot has 'I, a.u.' on the y-axis and '2θ, degree' on the x-axis, ranging from approximately 10 to 80 degrees. Vertical dashed lines indicate reference peak positions.

- (a)** Pure cement matrix: Shows major peaks at approximately 20° (labeled 001), 29° (labeled 002), 36° (labeled 104), 37° (labeled 021), 38° (labeled 101), 40° (labeled 220), 41° (labeled 221), 45° (labeled 102), 46° (labeled 013), 47° (labeled 100), and 50° (labeled 223).
- (b)** Cement matrix + 1 mass% MasterSure HES 1515: Shows all peaks from (a) plus additional low-angle peaks at approximately 18° (labeled 001), 25° (labeled 104), 26° (labeled 013), 27° (labeled 101), 35° (labeled 220), 36° (labeled 221), 45° (labeled 102), 46° (labeled 013), 47° (labeled 100), and 50° (labeled 223).
- (c)** Cement matrix + 2 mass% MasterSure HES 1515: Shows all peaks from (b) with similar intensities for the low-angle peaks.

Рис. 2. Дифрактограми після 7 days
тверднення цементної матриці без (а)
та з додатком MasterSure HES 1515
1 mass% (b) та 2 mass% (c).

Fig. 2. Diffractograms after 7 days
of hardening of the cement matrix without (a)
and with the addition of MasterSure HES 1515
1 mass% (b) and 2 mass% (c).



За гідратації трикальцієвого алюмінату (C_3A) у присутності сульфату утворюються невеликі стрижнеподібні кристали еtringіту [14], який є її вирішальною фазою. Його утворення під час ранньої стадії гідратації цементу зменшує усадку, підвищує ранню міцність та стійкість цементу до сульфатного впливу [15]. Він має стовпчасту структуру, в якій октаедри $Al(OH)_6$, розташовані в центрі, оточені багатогранниками CaO_8 . У зовнішній сфері цього стовпа присутні сульфат-аніони і молекули води [16]. Як бачимо (рис. 3с), на поверхні зразка цементної пастки з додатком СП (2 mass%) проявляються дрібнодисперсні агломерати, які складаються з гідросилікатних ($C-S-H$) фаз глобулярної морфології. Гідрат силікату кальцію ($C-S-H$) представляє фазу, яка забезпечує міцність у затверділому цементі та бетоні. Загалом $C-S-H$ демонструє невпорядковану шарувату структуру, яка складається з лінійних силікатних ланцюгів [17]. Встановили, що спочатку утворюється метастабільний аморфний попередник із глобулярною морфологією, який потім перетворюється на добре відомі наноплівки $C-S-H$. Відповідно до моделі структури укладання наночастинок, частинки $C-S-H$ досягають максимального розміру, виростаючи до кількох нм. Вони також можуть бути центрами кристалізації для зростання нових частинок $C-S-H$ під час агломерації [18]. Результати, отримані за допомогою SEM та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX), узгоджуються з одержаними РФА.

Отже, СП полікарбоксилатного типу MasterSure HES 1515 проявляє себе і як інтенсифікатор тверднення, що особливо важливо під час виготовлення попередньо напружених конструкцій для передавання напружень арматури бетону в ранні строки, а також для скорочення режимів тепловологісної обробки та розпалубки конструкцій. На основі модифікованих ним цементувальних систем отримано

високоміцні бетони з поліпшеними будівельно-технічними властивостями, які можна використовувати для відновлення пошкоджених будівельних залізобетонних конструкцій [19].

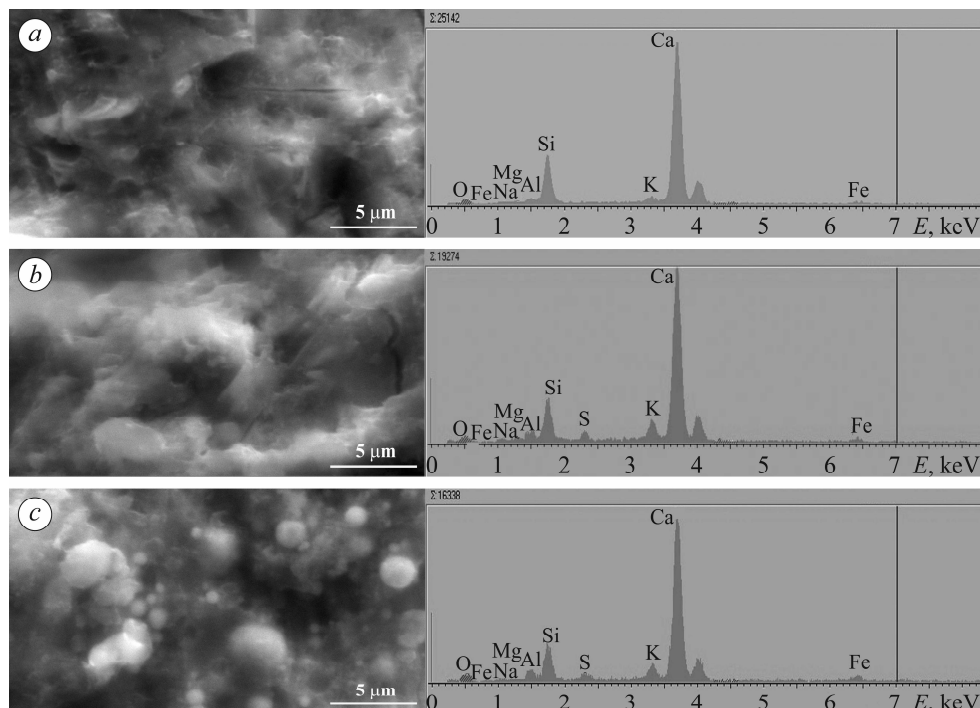


Рис. 3. SEM зображення цементної матриці після 7 days тверднення (a) та з додатком MasterSure HES 1515 1 mass% (b) та 2 mass% (c) і EDX спектри поверхонь.

Fig. 3. SEM image of cementitious matrix after 7 days of hardening (a) and with the addition of MasterSure HES 1515 1 mass% (b) and 2 mass% (c) and EDX surface spectra.

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив СП полікарбоксилатного типу MasterSure HES 1515 на фізико-механічні властивості високоміцних бетонів. Встановлено закономірності гідратації та структуроутворення цементних систем залежно від вмісту введенного додатка, що дасть можливість направлено регулювати технологічні характеристики бетонної суміші та фізико-механічні властивості отриманого бетону. Додаток MasterSure HES 1515 знижує водопотребу бетонних сумішей та W/C , забезпечує підвищену міцність на стиск затверділого бетону завдяки ущільненню його структури. Приріст міцності бетону на стиск максимальний за 2...7 days, а до 28 days тверднення дорівнює 124,5 МПа. Міцність бетону на розтяг за згину для цього складу з додатком 2 mass% пластифікатора за раннього терміну тверднення становить 10,9 МПа, а за 28 days – 14,5 МПа.

1. *Improvement* on microstructure of concrete by polycarboxylate superplasticizer (PCE) and its influence on durability of concrete / H. Huang, C. Qian, F. Zhao, J. Qu, J. Guo, and M. Danzinger // *Construction and Building Materials*. – 2016. – **110**. – P. 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.041>
2. *Retardation* effect of PCE superplasticizers with different architectures and their impacts on early strength of cement mortar / L. Zhang, X. Miao, X. Kong, and S. Zhou // *Cement and Concrete Composites*. – 2019. – **104**. – Article number 103369. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103369>
3. *Comparative* study of two PCE superplasticizers with varied charge density in Portland cement and sulfoaluminate cement systems / H. Tian, X. Kong, T. Su, and D. Wang // *Cement and Concrete Res.* – 2019. – **115**. – P. 43–58. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.10.003>

4. *Interaction between polycarboxylate superplasticizers and non-calcined clays and calcined clays: A review* / L. Lei, M. Palacios, J. Plank, and A. Jeknavorian // *Cement and Concrete Res.* – 2022. – **154**. – Article number 106717. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106717>
5. *Dispersion, fluidity retention and retardation effect of polyacrylate-based ether superplasticizer nanomicelles in Portland cement* / S. Chen, J. Zhang, S. Sun, K. Zhong, Q. Shao, H. Xu, H. Huang, and J. Wei // *Construction and Building Materials.* – 2021. – **290**. – Article number 123149. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123149>
6. *Antao S., Duane M. J., and Hassan I. DTA, TG, and XRD studies of sturmanite and ettringite* // *The Canadian Mineralogist.* – 2002. – **40**. – P. 1403–1409. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.40.5.1403>
7. *Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials* / R. T. Downs, K. L. Bartelmehs, G. V. Gibbs, and M. B. Boisen // *American Mineralogist.* – 1993. – **78**. – P. 1104–1107.
8. *Fabrication, structure, and mechanical properties of a high-order calcium silicate hydrate based on polymer and pH tuning* / C. Xiong, Y. Zhou, Y. Jin, C. Liu, and P. Feng // *Materials Today Communications.* – 2022. – **33**. – Article number 105020. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105020>
9. *The physiochemical alterations of calcium silicate hydrate (C–S–H) under magnesium attack* / X. Liu, P. Feng, X. Yu, X. Shen, G. Geng, and B. Lothenbach // *Cement and Concrete Res.* – 2022. – **160**. – Article number 106901. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106901>
10. *Kanchanason V. and Plank J. Effectiveness of a calcium silicate hydrate – Polycarboxylate ether (C–S–H–PCE) nanocomposite on early strength development of fly ash cement* // *Construction and Building Materials.* – 2018. – **169**. – P. 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.053>
11. *Durability of cementitious mortar: Incorporation of highly dispersed superplasticizer modified graphene oxide in fly ash blended mortar* / R. Kaur, K. Bhatrola, A. Kumar, J. Kaur, S. Suhag, S. K. Maurya, and N. C. Kothiyal // *J. of Building Eng.* – 2023. – **80**. – Article number 107888.
12. *Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste* / F. Kong, L. Pan, C. Wang, D. Zhang, and N. Xu // *Construction and Building Materials.* – 2016. – **105**. – P. 545–553. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.178>
13. *Effects of PCEs with various carboxylic densities and functional groups on the fluidity and hydration performances of cement paste* / Y. He, X. Zhang, L. Shui, Y. Wang, M. Gu, X. Wang, H. Wang, and L. Peng // *Construction and Building Materials.* – 2019. – **202**. – P. 656–668. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.216>
14. *Novel concrete superplasticizers with sterically hindered amines as stabilizing pendant side chains* / M. Ezzat, P. Latsrisaeng, K. Lesage, M. Y. Yardimci, R. Hoogenboom, and G. De Schutter // *Europ. Polymer J.* – 2023. – **196**. – Article number 112301. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112301>
15. *Effect of polycarboxylate superplasticizers on the growth of ettringite in deionized water and synthetic cement pore solution* / S. Sha, Y. Ma, L. Lei, Y. Zhang, Y. Liu, Y. Xiao, and C. Shi // *Construction and Building Materials.* – 2022. – **341**. – Article number 127602. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127602>
16. *Early hydration of Portland cement studied under microgravity conditions* / M. R. Meier, M. Sarigaphuti, P. Sainamthip, and J. Plank // *Construction and Building Materials.* – 2015. – **93**. – P. 877–883. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.074>
17. *Plank J., Schönlein M., and Kanchanason V. Study on the early crystallization of calcium silicate hydrate (C–S–H) in the presence of polycarboxylate superplasticizers* // *J. of Organometallic Chemistry.* – 2018. – **869**. – P. 227–232. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.02.005>
18. *Wang J., Kong X., and Yin J. Formation of synthetic C–S–H in the presence of triethanolamine and/or polycarboxylate polymers* // *Construction and Building Materials.* – 2024. – **424**. – Article number 135881. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135881>
19. *Panasyuk V. V., Marukha V. I., and Sylovanyuk V. P. Efficient injection materials and the technologies of restoration of the serviceability of damaged building structures intended for long-term operation* // *Materials Science.* – 2018. – **54**, № 2. – P. 154–162. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0169-0>

Одержано 15.05.2024