

**ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ БЕТОНЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
СМЕШАННЫХ И СПЕЦИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ МИНЕРАЛЬНЫХ  
ДОБАВКАХ**

## 1. МИНЕРАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ЦЕМЕНТОВ

В настоящее время в России основной объем товарного цемента для бетонов общестроительного назначения приходится на бездобавочный портландцемент (ПЦ-ДО) и портландцемент с минеральными добавками (ПЦ-Д5 и ПЦ-Д20), выпускаемые в соответствии с ГОСТ 10178-85.

В качестве минеральных добавок (МД) для цементов и бетонов используются природные и техногенные вещества в дисперсном состоянии преимущественно неорганического состава, не растворимые в воде (одно из основных отличий от модификаторов цементных систем) и характеризующиеся крупностью зерен менее 0,16 мм (основное отличие от заполнителей).

Мировая практика производства цемента все шире переходит на изготовление смешанных цементов, в состав которых входят минеральные добавки различного происхождения, так как это позволяет экономить природные сырьевые ресурсы за счет использования отходов других отраслей производства и топлива. Изготовление цементов с минеральными добавками позволяет также увеличить объемы производства цементов и бетонов на их основе (табл. 1).

Анализ и обобщение накопленных в России и за рубежом экспериментальных данных, позволили разработать классификацию минеральных добавок, согласно которой все МД разделены по степени эффективности в экономии цемента ( $\mathcal{E}_д$ ): неэффективные с  $\mathcal{E}_д < 10\%$ , низкоэффективные с  $\mathcal{E}_д = 10 \dots 40\%$ , среднеэффективные с  $\mathcal{E}_д = 41 \dots 70\%$  и высокоэффективные с  $\mathcal{E}_д > 70\%$ .

Табл. 1. - Цементы с минеральными добавками и бетоны на их основе

Вид цемента	Марка цемента	Количество добавки, %	Количество цемента из 1 т клинкера, кг	Объем изготавливаемого бетона разных классов на 1 т клинкера		
				В 15	В 22,5	В 30
ПЦ-ДО	400	-	1000	258/3,9	350/2,9	472/2,1
ПЦ-ДО	500	-	1000	235/4,3	315/3,2	428/2,3

ПЦ-Д20	400	18	1220	264/4,6	355/3,4	525/2,3
ПЦ-Д20	500	10	1110	244/4,6	332/3,3	465/2,4
ШПЦ	300	50	2000	305/6,7	410/5,0	582/3,4
ШПЦ	400	40	1660	270/6,1	374/4,4	515/3,2
ШПЦ	500	30	1430	240/6,0	320/4,5	435/3,3

\*Примечание: перед чертой – расход цемента в кг/м<sup>3</sup>, после черты – объем бетона в м<sup>3</sup>,

Комитетом 73-ВС РИЛЕМ предложена классификация минеральных добавок техногенного происхождения (табл. 2), в основу которой, в качестве основных критериев оценки эффективности минеральных добавок положены их пуццолановая и гидравлическая активность. Минеральные добавки, несмотря на их различную эффективность согласно представленной классификации, имеют близкий вещественный состав (оксид кремния, алюминия, железа, кальция и т.д.). Различия заключаются в соотношении компонентов, их минералогическом составе и степени дисперсности, обуславливающих преобладающий механизм их действия в цементных системах. Положение каждого вида техногенных материалов, представленных в рассматриваемых классификациях определяет совокупность физико-химических факторов.

В последние годы в связи с разработкой суперпластификаторов и комплексных модификаторов полифункционального действия открылись перспективы получения бетонов с уникальными свойствами за счет использования пылевидных отходов ферросплавного производства, создания новых видов вяжущих, получивших название "вяжущие низкой водопотребности" (ВНВ), и тонкомолотого цемента (ТМЦ) с использованием минеральных добавок природного и техногенного происхождения.

Табл. 2. - Классификация и характеристики минеральных добавок техногенного происхождения

Минеральная добавка	Критерии эффективности	Основной химический и минералогический составы	Физические характеристики
1. Быстро-охлажденные шлаки	Вяжущие свойства	Силикатное стекло (аморфный кремнезем), содержащее оксиды кальция, магния, алюминия. В небольшом количестве могут присутствовать кристаллические компоненты.	Не полностью подготовленный к применению материал представляет собой гранулы и содержит 5... 15% влаги. Перед применением высушивается и измельчается до частиц размером менее 45 мкм, частицы имеют шероховатую поверхность. Удельная поверхность – 350...500 м <sup>2</sup> /кг
2. Высоко-кальциевые золы уноса (Са>10%)	Вяжущие и пуццолановые свойства	Силикатное стекло (аморфный кремнезем), содержащее оксиды кальция, магния, алюминия. В небольшом количестве могут присутствовать кристаллические компоненты в виде кварца и СзА, а также свободная известь и периклаз. Содержание углерода -обычно меньше 2%	Содержит 10...15% частиц размером более 45 мкм. Большой процент частиц имеют сферическую форму с диаметром менее 20 мкм. Поверхность частиц в основном гладкая, но не такая чистая, как у низкокальциевых зол-уноса. Удельная поверхность – 300...400 м <sup>2</sup> /кг
3. Микрокремнезем; золы рисовой шелухи	Высокая пуццолановая активность	Микрокремнезем некристаллической (аморфной) модификации.	Представляет собой ультрадисперсный порошок, состоящий, в основном, из сферических частиц диаметром менее 0,5 мкм. Удельная поверхность – около 20000 м <sup>2</sup> /кг
		Кремнезем некристаллической (аморфной) модификации	Содержит, в основном, частицы размером менее 45 мкм, имеющие пористую поверхность. Удельная поверхность – около 60000 м <sup>2</sup> /кг
4. Низкокальциевые золы-уноса (СаО<10%)	Нормальная Пуццолановая активность	Силикатное стекло (аморфный кремнезем), содержащее оксиды алюминия и железа. В небольшом количестве могут присутствовать кристаллические компоненты в виде кварца, муллита, магнетита. Содержание углерода менее 5%, но иногда может быть 10%	Содержит 10... 15% частиц более 45 мкм. Большой процент частиц имеют сферическую форму с диаметром около 20 мкм. Удельная поверхность – 250...350 м <sup>2</sup> /кг
5. Медленно-охлажденные шлаки; золы гидроудаления, шлаки котельных	Слабовыраженные пуццолановые и вяжущие свойства	Кристаллические силикатные минералы и небольшое количество некристаллических компонентов	Дополнительно измельчаются для придания вяжущих и пуццолановых свойств. Измельченные частицы имеют шероховатую поверхность

## 2. БЕТОНЫ С КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ

### 2.1 ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА В ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНА

Использование ультрадисперсных отходов производства ферросплавов и кристаллического кремния в качестве активных микронаполнителей для бетонов в настоящее время является одним из наиболее эффективных путей решения важных задач строительной индустрии: получения высокопрочных, особо плотных и долговечных бетонов и железобетонных конструкций, сокращения энергоемкости производства бетона и, в необходимых случаях, экономии цемента.

Табл. 3. - Состав ультрадисперсных отходов производства кремнийсодержащих сплавов

Вид и марка сплавов		Содержание компонентов, %										
		SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	SiC	MnO	п. п. п.
Ферросилиций:	ФС90	92,0	1,5	1,5	1,0	1,5	1,0	-	-	-	-	1,2
	ФС65	80,0	3,0	2,5	3,0	0,5	2,0	-	2,7	3,0	-	3,0
	ФС45	73,0	3,6	3,5	4,5	5,0	2,3	-	3,0	2,0	0,5	3,5
Кристаллический кремний Кр 1		91,0	0,4	0,5	1,2	-	-	-	-	4,2	-	2,0
Ферросиликохром, ФСХ 40		66,1	2,2	1,3	0,4	14,6	-	2,2	-	-	-	2,0
Силикомарганец, СМ 20		33,8	2,3	3,9	4,6	4,0	2,4	-	3,4	-	39,1	1,6

Эти отходы представляют собой конденсированные аэрозоли и по общепринятой классификации относятся к категории дымов. Высокая эффективность выделяет их в ряду других активных минеральных добавок для бетонов.

Химический состав отходов, улавливаемых фильтрами систем сухой газоочистки плавильных печей, определяется видом и маркой сплавов (табл. 3). Они содержат ультрадисперсные частицы сферической формы со средним диаметром 0,1 мкм и удельной поверхностью 12...25 м<sup>2</sup>/г и выше. Насыпная плотность собранного с фильтров материала – 150...250 кг/м<sup>3</sup>, основной компонент – кремнезем.

Первые сведения о применении микрокремнезема (МК) в современной технологии бетона относятся к началу 50-х годов, когда усилиями специалистов Норвежского Технического Университета была показана принципиальная возможность и эффективность улучшения комплекса технически важных свойств бетонов введением в их состав ультрадисперсных отходов металлургического производства, содержащих кремний.

В это же время для решения практической задачи – производства трубных для тоннелей в районе Осло – микрокремнезем вместе с другими добавками к цементу был использован с целью обеспечения стойкости бетона в условиях воздействия жидкостей, содержащих сульфаты и слабые кислоты. Результаты оценки свойств этого бетона после 20 лет эксплуатации оказались положительными.

Первое подкрепленное технической документацией массовое применение МК для бетона строительных конструкций металлургического комбината в Фискаа (Норвегия) осуществлено в 1971 г.

С середины 70-х годов в скандинавских странах расширяются исследования и практика применения кремнеземсодержащих добавок в бетоне. На предприятии в Готенберге (Швеция), а также на нескольких заводах в Норвегии и Дании организовано крупномасштабное производство бетонных смесей с МК для возведения монолитных конструкций. Исследования в Исландии привели к организации производства цемента с добавкой 7,5% МК, что, по мнению авторов, позволяет предохранить бетон от коррозии при наличии в цементе свободных щелочей.

В США в 1983 г. установлены основные технические требования к микрокремнезему и бетону на его основе. В Канаде в 1989 г. организовано производство бетонных смесей с МК. Важной вехой в применении микрокремнезема явился успешный опыт Японии, где с учетом нормативов США возведены морские платформы из конструкционного легкого бетона.

Требования к МК и к бетонам из него регламентируются нормативами ряда стран. Так, согласно стандарту Норвегии NS 3045 количество диоксида кремния в МК должно быть не меньше 85%, а дозировка самой добавки в бетон – не выше 10% массы цемента. Аналогичные показатели установлены нормативами и других стран, хотя в отдельных случаях предельная дозировка МК определяется в 15%.

На территории бывшего СССР МК в бетоне применяется с середины 80-х годов. Следует отметить, что в России, Казахстане и на Украине заводы по производству ферросплавов и кристаллического кремния ежегодно получают около 100... 120 тыс. т ультрадисперсных отходов, что составляет примерно четверть объема, улавливаемого системами газоочисток на всех аналогичных производствах в мире.

В настоящее время в мире построен ряд уникальных объектов с применением МК. Проблеме использования МК посвящено обширное научное исследование Селлеволда (1987) подготовленное для Международного совещания в Монреале, обзор наиболее важных работ по проблеме применения МК в бетоне был представлен на Международных конференциях КАНМЕТ/АСН(CANMET/ACI) в 1983, 1986, 1989, 1995, 1997 гг., а также в ходе работы нескольких национальных и международных рабочих совещаний в Скандинавии, Северной Америке и Франции. Быстрота, с которой МК завоевал внимание как научных кругов, так и специалистов-практиков, может быть отнесена за счет уникальных свойств материала, которые делают сочетание его с портландцементом весьма эффективным.

## 2.2 ФАКТОРЫ, ОБУСЛАВЛИВАЮЩИЕ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА В ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

В исследованиях, проведенных С.С. Каприеловым и А.В. Шейнфельдом при участии Ф.М. Иванова и Батракова, оценка эффективности микрокремнезема выполнялась с использованием ультрадисперсных отходов ферросплавных заводов, производящих кристаллический кремний, сплавы ферросилиция, ферросиликохрома, феррохрома и силикомарганца (табл. 4).

Табл. 4. - Характеристика ультрадисперсных отходов различных производств, примененных в исследованиях

Содержание SiO <sub>2</sub> , %		Удельная поверхность, М2/Г		Средний размер частиц, мкм	Гидравлическая активность** СаО, мг/г, при		Насынная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопогребность, %
В сплавах	В отходах*	По адсорбции азота	По прониканию ртути		85°С	20°С		
					74...98	90/90		

\* Перед чертой приведено общее количество SiO<sub>2</sub>, за чертой – количество аморфной модификации.

\*\*Гидравлическая активность при 85°С определялась в суточном возрасте бетона, при 20°С – в возрасте 28 сут.

По данным рентгенофазового анализа диоксид кремния в образце представлен в основном аморфной модификацией. Известно, что аморфный кремнезем играет важнейшую роль в механизме взаимодействия активных микронаполнителей с гидратирующимися минералами цемента. Однако один этот показатель не достаточно объективно отражает степень эффективности микронаполнителей. Не менее существенно значение таких характеристик,



как гидравлическая активность, удельная поверхность и гранулометрический состав, определяющих водопотребность и, соответственно, расход модификаторов водоредуцирующего действия.

Для гранулометрического состава отходов характерна однородность частиц по размеру (средний диаметр частиц микрокремнезема  $\sim 0.03$  мкм), как для конденсированных аэрозолей. От дисперсности зависит водопотребность, которая возрастает с увеличением удельной поверхности.

Указанные характеристики, в конечном счете, определяют основные свойства бетонных смесей и бетонов. Весьма важен учет расхода такого обязательного компонента бетонных смесей с микронаполнителем, как суперпластификатор.

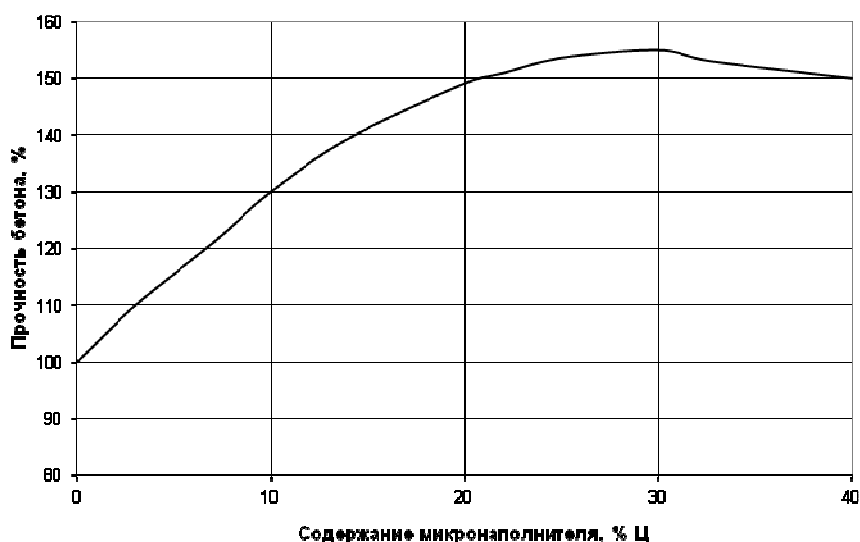


Рис. 1. - Зависимость прочности бетонов от дозировки микронаполнителя при замещении части цемента

Активность МК как сорбента по отношению к суперпластификатору С-3 также неодинакова и возрастает с увеличением его дисперсности, а также содержания таких окислов, как  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  и  $Cr_2O_3$ . Введение МК взамен части цемента приводит к естественному уменьшению в составе вяжущего минералов  $C_3A$  и  $C_3S$ , обладающих наибольшей адсорбционной способностью. Однако, адсорбция суперпластификатора возрастает по мере

увеличения дозировок МК (рис. 2) и превосходит расчетную, теоретически предполагаемую, вычисленную по адсорбционным способностям МК и цемента. Это объясняется увеличением количества образующихся высокодисперсных новообразований – гидросиликатов кальция, способствующих энергичному поглощению суперпластификатора из раствора.

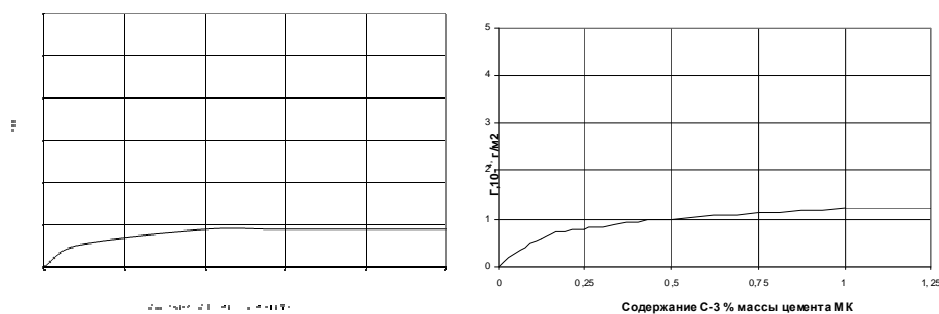


Рис. 2. - Адсорбция суперпластификатора С-3 на микрокремнеземе к массе адсорбента (а) и к его поверхности (б)

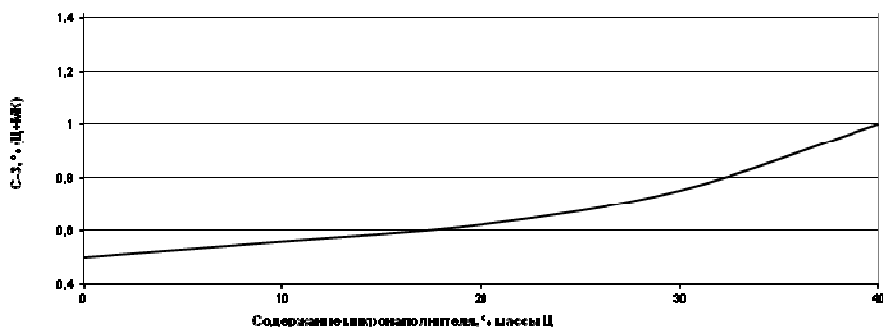


Рис. 3. - Влияние микронаполнителя на оптимальные дозировки суперпластификатора С-3 для равноподвижных смесей

Анализ многочисленных экспериментальных данных по влиянию микрокремнезема на свойства цементных систем позволил разработать классификацию добавок на основе сравнительной эффективности МК разных кремнийсодержащих сплавов. За критерий их активности принят коэффициент эффективности  $K_3$ , который учитывает комплекс факторов,

влияющих на свойства бетона, – расход цемента, суперпластификатора и микрокремнезема, а также природу последнего. Рассчитанные коэффициенты эффективности явились основой приведенной на *рис. 4* зависимости для бетонов нормального твердения и пропаренных, из которых следует, что эффективность микрокремнезема неодинакова и зависит от его количества в бетонах.

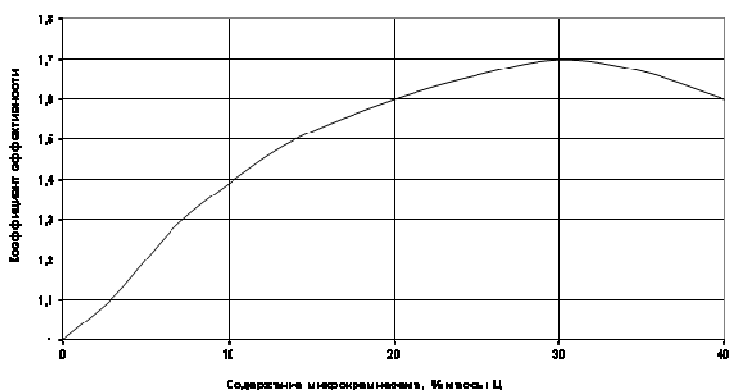


Рис. 4. - Зависимость коэффициентов эффективности от количества микронаполнителя

### **2.3 ТРАНСПОРТАБЕЛЬНЫЕ ПОЛУФАБРИКАТЫ ИЗ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА**

Важной проблемой в технологии применения МК является отпускная форма материала. Зарубежный опыт свидетельствует о том, что металлургические предприятия поставляют потребителям МК в различной отпускной форме. Каждая из них имеет достоинства и недостатки, которые проявляются в зависимости от условий применения добавок.

Первый опыт применения был связан с использованием неуплотненного пылевидного МК с насыпной плотностью 150...250 кг/м<sup>3</sup> и транспортированием его в специальных жестких контейнерах. Такие обстоятельства предопределяли высокую транспортную стоимость, а также

усложняли перегрузку и подачу материала в технологические линии потребителей.

С 1982 г. в Скандинавии, а впоследствии и в других странах эта проблема решается путем приготовления полуфабрикатов в двух отпускных формах: в виде сухого порошка и водной суспензии.

В США разработана технология производства уплотненного сухого МК плотностью 560...640 кг/м<sup>3</sup>, а также в виде суспензии плотностью ~1315 кг/м<sup>3</sup>, содержащей 40...50% твердой фазы.

Способы приготовления порошкообразного материала с насыпной массой 450...500 кг/м<sup>3</sup>, т.е. вдвое большей, чем у исходного материала, предполагают технологию его получения гранулированием в псевдосжиженном слое. Этот способ, приоритет в открытии которого принадлежит Норвежской фирме "Елкем" (Elkem), является довольно распространенным. Особенность способа заключается в том, что МК после фильтров перегружается в большие емкости и подвергается обработке потоком воздуха в течение 8...10 ч. Процесс гранулирования – периодичный.

Существует другой способ получения порошкообразного материала с насыпной плотностью 450...500 кг/м<sup>3</sup>, разработанный в России, который заключается в уплотнении МК на вальцевых прессах. Особенность способа – непрерывность процесса уплотнения, во время которого в материал могут вводиться модификаторы, необходимые для одновременного улучшения комплекса технически важных свойств.

Следует, однако, отметить, что уплотненный или гранулированный МК обладает несколько меньшей пуццолановой активностью, чем исходный материал.

Техническими условиями на микрокремнезем конденсированный (ТУ 5743-048-02495332-96) в зависимости от содержания в нем диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>) устанавливаются следующие марки: неуплотненный – МК-85, МК-65, уплотненный – МКУ-85, МКУ-65, в виде суспензии – МКС-85.

Табл. 5. - Нормируемые показатели для микрокремнезема

№	Показатель	Нормы для марок микрокремнезема				
		Неуплотненного		Уплотненного		суспензии (пасты)
		МК-85	МК-65	МКУ-85	МКУ-65	
1	Внешний вид	Ультрадисперсный порошок серого цвета		Мелкозернистый порошкообразный материал серого цвета с размером агрегатов до 0,5 мм		Текучая жидкость темно-серого цвета
2	Массовая доля микрокремнезема конденсированного в пересчете на сухой продукт, %, не менее	97	97	90	90	40
3	Массовая доля воды, %, не более	3	3	10	10	60
4	Массовая доля потерь при прокаливании (п.п.п.),%, не более	3	5	3	5	5
5	Массовая доля диоксида кремния (SiO <sub>2</sub> ), %, не менее	85	65	85	65	85
6	Массовая доля свободных щелочей (Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O), %, не более	2	2	2	2	2
7	Массовая доля оксида кальция, %, не более	3	5	3	5	3
8	Массовая доля серного ангидрида, %, не более	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
9	Удельная поверхность микрокремнезема конденсированного, м <sup>2</sup> /г, не менее	12	12	12	12	-
10	Индекс активности К, %, не менее	95	90	95	90	95
11	Насыпная плотность микрокремнезема конденсированного сухих форм, кг/м <sup>3</sup>	150...250	150...250	280...500	280...500	-
12	Плотность водной суспензии (пасты), кг/м <sup>3</sup> , не менее	-	-	-	-	1280
13	pH 5%-ной водной суспензии, не менее	-	-	-	-	7

Примечания:

1. В пунктах 4,5,6,7,8 нормы для суспензий (пасты) приведены в пересчете на сухое вещество.

2. Индекс активности  $K$  микрокремнезема определяют по формуле:

$$K = K'_{сж} / K''_{сж} * 100,$$

где  $K'_{сж}$  прочность на сжатие растворных образцов с использованием 90% цемента и 10% микрокремнезема (по массе вяжущего), МПа;  $K''_{сж}$  - прочность на сжатие растворных образцов с использованием 100% цемента, МПа.

Цифровой индекс в маркировке указывает на минимально допустимые количества  $SiO_2$ .

По физико-химическим показателям микрокремнезем должен удовлетворять требованиям и нормам, приведенным в *табл. 5*.

## **2.4 ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА В ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМАХ**

Различными специалистами микрокремнезем определяется по разному, а именно:

тонкодисперсный порошок, диаметр частиц которого в 100 раз меньше, чем у портландцемента;

тонкодисперсный порошок, состоящий практически только из частиц сферической формы, получающихся при конденсации паров  $SiO$ ;

тонкодисперсный порошок, содержащий аморфные частицы  $SiO_2$ , полученные при ускоренной конденсации газообразного  $SiO$ , который быстро окисляется при соприкосновении с воздухом в охлажденной части печи;

порошок, полученный на основе совершенно чистого  $\text{SiO}_2$  и состоящий из сферических аморфных частиц, в которых содержание  $\text{SiO}_2$  колеблется от 85 до 95%.

В мировой литературе существует значительное количество публикаций по выяснению механизма действия МК в цементных системах. Большинство исследователей склонны отнести эффект МК за счет особых свойств этого материала.

По мнению многих авторов, улучшение удобоукладываемости, достигнутое в бетонах с низким В/Ц, объясняется тем фактом, что при введении определенного количества суперпластификатора легкие частицы МК могут заменять некоторое количество воды между флокулированными цементными зернами. Ларрард использовал модель Фарриса, чтобы показать, как мелкие частицы МК позволяют достичь уплотнения цементной пасты. Он считает, что высокодисперсные сферические частицы МК заполняют пустоты между более грубыми цементными частицами, которые также могут быть заполнены водой.

Некоторые исследователи заостряли внимание на выдающихся пуццолановых свойствах МК. По их мнению, МК может считаться даже суперпуццоланом, гораздо более эффективным и быстродействующим, чем другие виды пуццоланов. Регурд, а также авторы более поздних работ показали, что не все частицы микрокремнезема реагируют в одно и то же время. С помощью сканирующего электронного микроскопа было показано, что одни частицы МК растворяются в течение 24 ч, тогда как другие не вступают в реакцию даже через месяц после затворения.

Полное отсутствие пиков портландита на рентгеновской дифрактограмме гидратированной цементной пасты и отсутствие гексагональных игольчатых образований портландита при исследовании микрошлифов позволяют сделать вывод о том, что весь портландит, образованный в ходе гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$  соединился с высокоактивными частицами МК, формируя С-S-H. Подобное отсутствие пиков портландита

указывает на то, что его кристаллы слишком малы или плохо сформированы, чтобы создать четкую дифракцию в рентгеновских лучах. Сходная ситуация видна при рассмотрении изображений, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, где кристаллы портландита так малы, что находятся за пределами разрешающей способности. При тщательном изучении бетона, приготовленного в производственных условиях и имеющего прочность 100 МПа, обнаружили фактически несколько игольчатых кристаллов более или менее хорошо закристаллизованного портландита.

В исследовании, Хорам и Аитеина с помощью дифференциальной термогравиметрии продемонстрировано, что для жидких цементных композиций, содержащих МК, характерна потеря массы портландита при 450°C, однако, эта потеря оказывается меньше, чем для композиций, не содержащих МК.

Мехта объясняет отсутствие больших кристаллов портландита тем, что каждая частица МК действует как центр кристаллизации.

Положительное действие микрокремнезема объясняется значительным улучшением микроструктуры гидратированных цементных паст, особенно вблизи заполнителя. Отмечается, в частности, что прочность контактной зоны возрастает с увеличением количества введенного МК.

С. Саркар и П. Аитсин, отмечают лучшее сцепление цементного камня с заполнителем в бетоне, содержащем микрокремнезем, чем без него, за счет перехода извести, окружающей зерна заполнителя, в более стабильные гидросиликаты.

На повышение качества контакта в системе "вяжущее – заполнитель" при введении микрокремнезема указывают сравнительные исследования, проведенные А. Голдманом и А. Бентуром в Израильском Технологическом институте, по изучению прочности, пористости бетона, содержания свободной извести в цементных пастах и бетонах, а также микроструктуры контактной зоны бетонов без и с 5...15% МК. Ими показано, что



упрочняющий эффект МК пропорционален количеству МК и сравним с таковым от снижения В/Ц при введении в смесь суперпластификаторов. В основном этот эффект обеспечивается улучшением сцепления матрицы с заполнителем, которое в свою очередь связано с формированием менее пористого переходного слоя в бетонах с МК, состоящего из плотного геля С-S-H(I) вместо рыхлых кристаллов С-Н и этtringита в контрольных составах.

Положительное воздействие МК отнесено некоторыми авторами за счет сокращения водоотделения в теле бетона, которое обычно происходит при образовании под частицами заполнителя водных прослоек, ухудшающих прочность контактной зоны. Это приводит к снижению пористости и увеличению адгезии. Ларрард оценивал положительное влияние МК с помощью модифицированной им формулы Ферет, которая верна для высокопрочных бетонов из подвижных бетонных смесей с В/Ц ниже 0,4.

В настоящее время можно считать установленным, что высокая активность МК, влияющая на процессы гидратации, структурообразования и, в конечном счете, структуру затвердевшего цементного камня и бетона, обусловлена наличием диоксида кремния аморфной модификации и характером ультрадисперсных частиц (сферическая форма).

Основным фактором в механизме действия МК является реакция взаимодействия диоксида кремния и гидроксида кальция с образованием низкоосновных гидросиликатов типа CSH (I) и соотношением CaO/SiO<sub>2</sub> от 0,9 до 1,3.

МК может реагировать и с другими цементирующими фазами, ускоряя превращение этtringита в моносulfат, а также гидрогранат C<sub>3</sub>AS<sub>x</sub>H<sub>6-2x</sub>.

Получены данные по кинетике взаимодействия Ca(OH)<sub>2</sub> с МК при температуре 100°C. После 24 ч гидратации количество не вступившего в реакцию CaO практически не зависит от температуры и составляет 3...8%. При 90°C через 2,5 ч в реакцию с SiO<sub>2</sub> вступает 68...95% CaO (от начального количества), а при температуре 55°C за то же время – только 25...55% CaO.

Введение в цементную систему микрокремнезема существенно

изменяет характер кристаллизации гидратных фаз.

Интересные данные получены и в системе "микрокремнезем-портландцемент". Так, с увеличением дозировки микрокремнезема и содержания в нем  $\text{SiO}_2$  возрастает степень гидратации портландцемента. Соответственно увеличивается содержание низкоосновных гидросиликатов кальция, что, в свою очередь, ведет к повышению прочности цементного камня (рис. 5), Росту степени гидратации, содержания C-S-H(I) и прочности цементного камня способствует повышение дозировки суперпластификатора (рис. 6). При этом некоторое замедление степени гидратации в период от 7 до 14 сут. связано, видимо, с экранирующим эффектом избыточного количества суперпластификатора в ранние сроки.

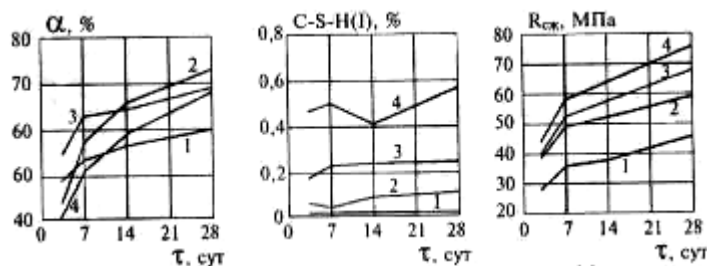


Рис. 5. - Влияние количества МК на степень гидратации цемента (а), относительное количество C-S-H(I) (б) и прочность цементного камня (в)

1 – эталон (К); 2 – МК=10%; 3 – МК=20%, 4 – МК=30%

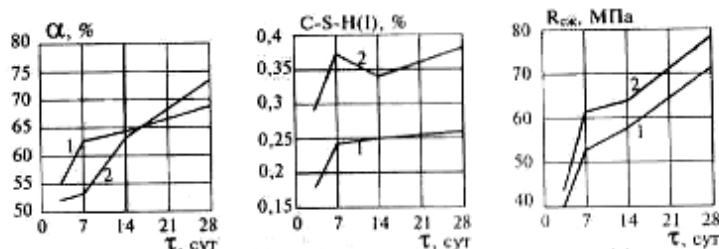


Рис. 6. - Влияние дозировки СП С-3 на степень гидратации цемента (а), относительное количество CSH(I) (б) и прочность цементного камня (в)

1 – СП - 1,3%; 2 - СП – 2,0%

Общая тенденция изменения относительной прочности камня в зависимости от дозировки УДМ в системе и изменения содержания С-S-H(I) видна на *рис. 7*. Преобладание в структуре цементного камня этого малорастворимого и устойчивого кристаллогидрата является необходимым условием существенного повышения прочности и стойкости бетона. Однако, изменение фазового состава камня в сторону увеличения содержания С-S-H(I) является необходимым, но недостаточным условием резкого упрочнения структуры. Важно, чтобы частицы УДМ, не участвовавшие в пуццолановой реакции, не обволакивали поверхность новых фаз и не препятствовали образованию контактов срастания между кристаллогидратами С-S-H(I). Это условие может быть соблюдено при оптимизации дозировки УДМ в смешанной системе с учетом пуццолановой активности микронаполнителя.

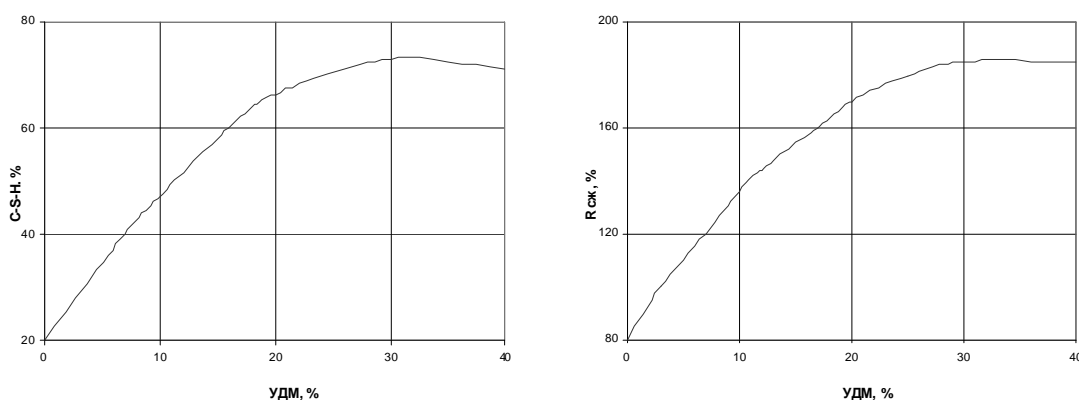


Рис. 7. - Изменение содержания С-S-H(I) и относительной прочности камня в зависимости от дозировки УДМ по отношению к вяжущему

Взаимодействие частиц МК с продуктами гидратации цемента начинается на ранних стадиях твердения бетона и практически заканчивается в 28-суточном возрасте. При повышенных температурах (до 100°С) взаимодействие SiO<sub>2</sub> и CaO может полностью завершиться в процессе тепловлажностной обработки.

При автоклавной обработке введение в состав смеси ультрадисперсного МК в количестве 10% массы кремнеземистого компонента приводит к изменению фазового состава цементного камня, увеличению на 30...40% количества кристаллов низкоосновных гидросиликатов и соответственно контактов между ними в единице объема материала. Процесс образования хорошо закристаллизованной структуры, представленный низкоосновными гидросиликатами кальция, завершается формированием тоберморита, а сам материал характеризуется высокой прочностью и низкой теплопроводностью. Сферическая форма тонкодисперсных частиц МК проявляется уже на стадии приготовления бетонной смеси, изменяя ее реологические характеристики, а затем – на стадии уплотнения свежееуложенного бетона и формирования начальной структуры цементного камня.

Известно, что реологические характеристики таких цементных систем могут быть получены при анализе зависимости разрушения структуры от скорости деформации системы (напряжения сдвига) и описаны моделями Ньютона или Шведова-Бингама.

На реологические характеристики бетонной смеси основное влияние оказывают свойства цементного теста. Существует ряд моделей, описывающих реологические свойства бетонной смеси как функции от вязкости цементного теста, эти свойства, в свою очередь, зависят от дозировки СП, формы и размеров частиц цемента, его минералогического состава, количества и удельной поверхности МК, вод цементного отношения, времени, прошедшего после затворения, режима перемешивания, интенсивности внешних воздействий.

Рассматривая систему "портландцемент - микрокремнезем - суперпластификатор - вода" (ПЦ-МК-СП) с позиций реологии, следует выделить "область сверхтекучести" с содержанием МК 10...20%, в пределах которой вязкость и сопротивление сдвигу постоянны и достигают своих минимальных значений (рис. 8.). Анализ этих данных показывает, что для

получения изореологических составов цементных суспензий в широком диапазоне изменения содержания микрокремнезема дозировку СП следует принимать, в соответствии с расходом МК (по существу, речь идет о комплексном модификаторе МК-СП).

Сравнение реологических характеристик систем ПЦ и ПЦ-МК-СП при различных В/Ц (или В/В) позволяет оценить эффект МК как микронаполнителя, так называемый, "МК-СП эффект". Так, предельное разжижение ПЦ системы в пределах времени до 1 ч наступает только при В/Ц=0,4, тогда как для пасты ПЦ-МК-СП – отношение В/В равно 0,3, что позволяет получать системы с минимальной вязкостью при меньшем В/В. Следует отметить, что напряжения сдвига ПЦ системы при В/Ц=0,25 существенно выше чем системы ПЦ-МК-СП при В/В=0,2, что обеспечивает получение более текучих паст ПЦ-МК-СП при меньшем В/В.

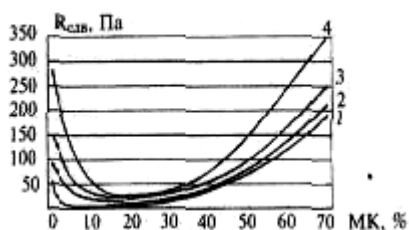


Рис. 8. - "МК-СП эффект" в системе "портландцемент – микрокремнезем - суперпластификатор - вода". Дозировка СП С-3 – 10% массы микрокремнезема, В/В=0,3

- 1 – время после затворения системы 5 мин;
- 2 – то же 15 мин;
- 3 – то же 30 мин;
- 4 – то же 60 мин

Табл. 6. - Объем пор в зависимости от уровня дисперсности и вида пористости, %

Технологическая пористость при макрокопическом (40 мкм<math><<2-103</math> мкм) уровне дисперсности	Капиллярная пористость при уровне дисперсности			Гелевая пористость при надмолекулярном (1*10 <sup>-3</sup> мкм<math><1< 5*10^{-3}</math> мкм) уровне дисперсности	Общая технологическая пористость при уровне дисперсности (2*10 <sup>3</sup> ..1*10 <sup>-3</sup> )
	Микроскопическом (<math><1*10^{-3}</math> мкм<math><1<10^{-1}</math> мкм)	Субмикроскопическом (5*10 <sup>-3</sup> мкм<math><1<1*10^{-1}</math> мкм)	Общая капиллярная пористость (5*10 <sup>-3</sup> мкм<math><1<40</math> мкм)		
2,9	1,6	7,4	9,0	21,6	33,5

Изменение гелевой и капиллярной пористости является следствием того, что увеличиваются степень гидратации цемента и количество низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(I). Эта тенденция усиливается при увеличении удельной поверхности МК, а также его дозировок в составе цементного камня. Дозировка суперпластификатора заметного влияния на дифференциальную пористость не оказывает.

Микроструктурные исследования продуктов гидратации алита с МК показали, что образование дополнительных гидросиликатов типа C-S-H(I) сопровождается ускорением гидратации, уменьшением содержания Ca(OH)<sub>2</sub>, увеличением количества химически связанной воды и удельной поверхности формирующегося камня. В образцах (C<sub>3</sub>S+МК) наблюдался непрерывный рост степени дисперсности новообразований, в то время, как в чистом C<sub>3</sub>S данный показатель снижался. Это подтверждает, что введение МК обуславливает образование тонкодисперсной составляющей с высокоразвитой поверхностью и большим числом контактов срастания, т.е. образование более однородной и менее напряженной структуры.

Аналогичные данные получены специалистами Норвегии, а также Канады, которыми показано, что при неизменном водоцементном отношении

увеличение дозировки МК не изменяет общую пористость цементного камня, но влияет на распределение пор по размерам, снижая долю капиллярных пор.

Сравнение влияния микрокремнезема и золы-уноса на структуру цементного камня в возрасте 90 сут показало, что общая пористость образцов, включая контрольный без микронаполнителя, примерно одинакова. Но в контрольном образце поры с диаметром более 0,1 мкм занимали 50% общего объема, а в образце с МК таких пор оказалось не более 10%. Зола-унос также снижает капиллярную пористость ("уточняет" структуру), но в значительно меньшей степени, чем МК.

С изменением характера капиллярной пористости связано, в том числе, повышение прочности и плотности бетона с МК: менее компактные продукты пуццолановой реакции – фазы C-S-H(I) заполняют крупные поры, превращая их в мелкие и "залечивают" микротрещины в зоне контактов. В частности, Трофимов Б.Я. констатирует снижение почти в 3 раза показателя среднего размера открытых капиллярных пор при введении в бетон 10% МК.

Попытку разделить химический и физический эффекты МК, сказывающиеся на деформативно-механическом поведении бетона во времени, предприняли Р. Детливер и П. Мехта, определяя через 7 и 28 сут прочность на сжатие и модуль упругости бетонных образцов, изготовленных на чистом цементе, а также с заменой 10% его количества на МК и сажу. Сажа с физической точки зрения аналогична МК, но не является пуццоланом. Исследователями установлено, что в ранние сроки твердения (до 7 сут) влияние МК на прочность обусловлено, главным образом, физическим эффектом, связанным с лучшей упаковкой зерен вяжущего с наполнителем и "облагораживанием" структуры продуктов гидратации. К 28 сут проявляется и химический эффект МК, состоящий в повышении прочности бетона с МК на 15% по сравнению с прочностью бетона без наполнителя и с сажой. Модуль упругости, характер кривых СГ-Е образцов бетона, в свою очередь, подтверждают наибольшую способность МК увеличивать вязкость контактного слоя, что особенно важно для предотвращения

трещинообразования в этом наиболее слабом месте структуры бетона. По-видимому, "эффект микронаполнителя" в бетоне имеет двойную природу: химическую, связанную с взаимодействием с продуктами гидратации портландцемента, и физико-химическую, связанную с переорганизацией структуры цементного камня и контактной зоны.

## **2.5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕТОННОЙ СМЕСИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕТОНОВ С МК**

Полученные данные о влиянии микрокремнезема на свойства цементного теста, бетонной смеси и бетона показали реальную возможность экономии цемента до 40%. Однако высокая дисперсность МК предопределяет повышенную водопотребность смеси, что влечет за собой ухудшение структурно-механических свойств цементного камня и прочностных характеристик бетона. Негативное влияние избыточного количества воды проявляется при дозировке МК выше 15% общей массы вяжущего при соответствующем увеличении водопотребной бетонной смеси более чем на 25%.

По данным Селлеволда на каждый килограмм МК в составе бетонной смеси необходимо введение одного литра воды. Обязательным компонентом, необходимым для компенсации возросшей в результате использования МК водопотребности, является суперпластификатор. Исследование СП С-3 как водоредуцирующего компонента показывает, что его введение в смесь позволяет существенно снизить ее водопотребность и повысить прочность бетона до 35% несмотря на сокращение доли цемента в общей массе вяжущего на 40% (*рис. 9*). Основные свойства бетонных смесей и бетонов с МК, выявленные в процессе проведения многочисленных опытов, приведены ниже на примере испытаний наиболее характерных образцов (*табл. 7*).



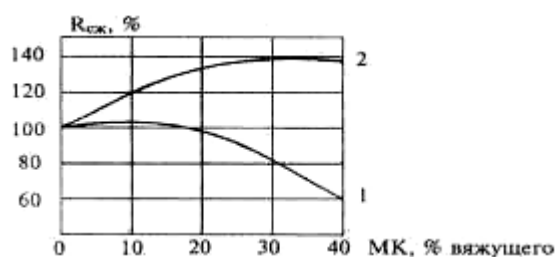


Рис. 9. - Изменение прочности бетона в зависимости от количества замещенного микрокремнеземом цемента. 1 – бетон без суперпластификатора; 2 – то же с суперпластификатором

Следует отметить, что бетонные смеси с ультрадисперсным активным наполнителем обладают лучшей удобоукладываемостью, чем обычные смеси такой же подвижности. Тиксотропные свойства таких смесей наглядно проявляются с увеличением дозировки МК, что с успехом может быть использовано для отработки высокопроизводительных процессов формирования конструкций, например, с немедленным распалубливанием.

Кинетика твердения бетонов с МК в нормальных условиях характеризуется интенсивным нарастанием прочности в интервале от 7 до 20 сут. Очевидно, это связано с тем, что именно в этот период в процессе фазовых превращений в портландцементном камне выделяется основная масса гидроксида кальция, которая связывается с основным компонентом МК – ультрадисперсным кремнеземом аморфной модификации, образуя низкоосновные гидросиликаты кальция мелкокристаллической формы типа С-S-H.

При твердении в условиях ТВО на прочность бетона существенно влияет температурный режим: с повышением температуры изотермического прогрева прочность возрастает и сразу после тепловлажностной обработки может достигать 90% марочной, что объясняется повышением реакционной способности двуокиси кремния с увеличением температуры щелочной среды.

Табл. 7. - Свойства бетонных смесей и бетонов при использовании МК в присутствии суперпластификатора С-3

Образец	Состав смеси, кг/м <sup>3</sup>				В/(Ц+МК)	С-3, % (Ц+МК)	ОК, см	Прочность на сжатие, МПа/%, после		Относительный расход цемента, % общей массы вяжущего
	Ц	МК	П	Щ				ТВО	28 сут. нормального хранения	
1	367	-	735	1100	0,51	0,5	6	28/100	37,8/100	100
2	300	-	750	1155	0,57	0,6	8,5	24,8/89,6	28,8/76,2	81,8
3	273	27	690	1144	0,57	0,6	8	29/103,5	32,0/84,9	74,9
4	251	49	671	1120	0,59	0,8	8	32,4/115,7	35,1/93	68,4
5	230	70	688	1079	0,59	1	6,5	36/127,6	39,3/104,9	62,7
6	302	31	680	1150	0,53	0,8	5	35/125	38,1/100,9	81,9
7	300	63	612	1138	0,53	0,9	5,5	39,1/139,6	43,0/113,9	81,8
8	240	-	835	1115	0,87	-	4,5	10,2/100	17,2/100	100
9	157	34	833	1108	0,9	1,1	4,5	14,7/144,2	19/110,5	65,4

Примечания:

1. Образцы 1-7 приготовлены на портландцементе марки 400 Усть-Каменогорского завода, образцы 8 и 9 – на шлакопортландцементе марки 400 Карагандинского завода.

2. Режим ТВО 2+3+5+2 ч при температуре 90°С

Бетонные смеси, содержащие МК, менее подвержены расслоению, особенно в присутствии суперпластификатора. По данным Ташибана бетонные смеси с МК, имеющие водовяжущее отношение 0,25 и подвижность 230 мм, показали такую же устойчивость к расслоению, как не содержащие МК бетоны с водовяжущим отношением 0,55 и подвижностью 85 мм. Однако при применении долговременной вибрации бетоны могут расслаиваться даже при наличии МК, в особенности при большой подвижности.

Так как МК существенно сокращает водоотделение, возрастает риск возникновения пластической усадки, который усиливается при ускорении испарения воды. Обусловленный этим процесс образования трещин может начаться сразу после формования изделий и продолжаться вплоть до начала схватывания бетонной смеси. Джонсон и Селлеволд установили, что подобное растрескивание достигает критического предела перед началом схватывания бетонной смеси.

Для уменьшения растрескивания при пластической усадке необходимо использовать различные покрытия бетона, предотвращающие быстрое испарение воды.

Каретте и Мальхотра, а также Оккенхауг отмечают, что для достижения требуемого воздухововлечения бетонных смесей с МК необходима повышенная дозировка модификаторов воздухововлекающего действия, которая, однако, может быть снижена при использовании суперпластификатора. Айтин и Везина обращают внимание на возможность потери вовлеченного воздуха в процессе приготовления и укладки бетонной смеси. По их данным бетонные смеси с МК и СП характеризуются удлиненными сроками схватывания в сравнении с бетонными смесями без них.

Ярен показал, что существует оптимальное содержание МК в составе смешанного вяжущего для достижения максимальной прочности. Суперпластификаторы, используемые в сочетании с микрокремнеземом для

снижения количества воды затворения, позволяют увеличить прочность и долговечность бетонов с МК.

Прирост прочности на сжатие, обусловленный заменой части цемента на МК, зависит от возраста бетона, а также от расхода цемента, микрокремнезема и водовяжущего отношения. Мальхотра приводит данные о том, что МК, введенный в состав бетона в количестве 5, 10 и 15% массы цемента при водовяжущем отношении 0,6, не вызвал значительного повышения прочности на сжатие ранее, чем в возрасте 3 сут. Однако было отмечено, что прочность в возрасте до 3 сут увеличивается для таких бетонов при водовяжущем отношении 0,4. Бентур и Голдшен и считают, что повышение прочности бетона за счет введения МК имеет место не ранее, чем по истечении 1 сут твердения.

Холланд и Гьорв исследовали соотношение между прочностью на растяжение и прочностью на сжатие бетонов с МК в различные сроки твердения. Результаты позволили предположить, что это соотношение свойственно и бетонам без МК. Аналогичные данные были получены Холландом для бетонов, содержащих 5...10% МК и суперпластификатор.

Де Ларрард отмечает, что с увеличением прочности уменьшается трещинообразование при высушивании и может совсем отсутствовать при содержании МК в составе вяжущего в количестве более 7%. Устойчивость к трещинообразованию при высушивании бетонов объясняется их высокой прочностью на растяжение.

Вольсейфер исследовал трещинообразование высокопрочных бетонов, содержащих МК. Было установлено, что в течение 4 месяцев твердения бетоны, содержащие МК, имели меньшие деформации трещинообразования, чем бетоны без МК.

Ташибана отмечает, что трещиностойкость высокопрочных бетонов с МК ниже, чем бетонов без МК при водовяжущем отношении 0,22...0,28 и содержании МК в составе вяжущего в количестве 10%, и составляет 0,42.

Было изучено положительное воздействие МК на усадку при высушивании. Исследуемые бетонные смеси содержали 0;10 и 20% МК в составе вяжущего. Авторы приводят данные о том, что в течение 4 месяцев испытаний бетоны с МК при водовяжущем отношении больше 0,6 имеют такую же усадку при высушивании, как и бетоны без МК. Бетоны с МК при водовяжущем отношении менее 0,6 имеют меньшее значение усадки при высушивании.

Влияние МК на усадку при высушивании зависит от начального периода твердения. Вольсейфер [91] определял усадку высокопрочных (более 100 МПа) бетонов с МК и без него. Результаты исследований показывают, что большая усадка присуща бетонам, содержащим МК и твердевшим во влажных условиях в течение одних суток; при твердении свыше 14 сут усадка уменьшается.

Ташибана исследовал процесс усадки при высушивании бетонов, содержащих в составе вяжущего 10% МК при водовяжущем отношении 0,22...0,28, в течение 1 года. Для бетонов с МК усадка составляла от  $540 \cdot 10^{-6}$  ...  $610 \cdot 10^{-6}$  в сравнении со значением  $930 \cdot 10^{-6}$  для бетонов без МК. Каретте и Мальхотра [53] приводят данные о том, что бетоны, содержащие в составе вяжущего 0...15% МК и СП, при водовяжущем отношении 0,4 имеют равные значения усадки после 420 сут высушивания.

Была дана оценка эффективности применения микрокремнезема в зависимости от вида водоредуцирующих компонентов и их количества в составе бетона. Исследования проводили на бетоне с использованием микрокремнезема, модификаторами служили пластификатор ЛСТ и суперпластификаторы С-3 и МФ-АР.

Из рис. 10 видны тенденции повышения (до определенного предела) прочности бетонов одинакового состава с увеличением количества пластификаторов и снижение ее с дальнейшим ростом дозировок. Изменение прочности, зависящее от вида пластификаторов, характерно как для образцов, подвергавшихся ТВО, так и твердевших в нормальных условиях.

В проведенных экспериментах прочность бетона максимально увеличивается при введении ЛСТ в количестве 0,5% массы вяжущего. При этой дозировке прирост прочности достигает 13%, но бетонные смеси имеют недостаточную подвижность ( $OK=0$ ). Сравнительно удобоукладываемые смеси ( $OK>3$  см) можно получить при введении ЛСТ более 1%, однако, это значительно снижает прочность бетона по сравнению с контрольным составом. Так, при  $OK=8$  см с введением 1,4% ЛСТ прочность снизилась на 30%, а для более пластичных смесей ( $OK=14$  см) с введением 1,7% ЛСТ снижение прочности составило до 50% по сравнению с контрольным составом (без добавки,  $OK=0$  см).



Рис. 10. - Влияние вида и количества пластификаторов на прочность пропаренных бетонов

1, 2, 3 – соответственно добавки С-3, ЛСТ, МФ-АР. Содержание МК – 20% массы цемента. Состав бетона,  $кг/м^3$ : Ц – 285, МК – 57, П – 678, Щ – 1111, В – 169

0,8% МФ-АР позволяет получить 12%-ный прирост прочности, придавая смеси подвижность 1 см. Улучшение удобоукладываемости бетонных смесей, так же как и в случае с ЛСТ, сопряжено со снижением прочности бетона, однако  $OK=6$  см можно достичь введением 1,4% МФ-АР. При этом прочность бетона оказывается на уровне контрольной, но при повышении подвижности смеси до  $OK=14$  см она снижается на 25%.

Суперпластификатор С-3 более заметно влияет на свойства бетонных смесей и бетонов при введении его в количестве 2,5% массы вяжущего

достигается прочность на 30% выше, чем у контрольного состава, при достаточно высокой подвижности смеси.

Сравнение полученных данных показало, что эффективность микрокремнезема значительно возрастает при его введении в состав бетонов совместно с С-3. Следует отметить возможность повышения прочности бетона при существенном росте подвижности бетонных смесей по мере увеличения дозировки суперпластификатора С-3, что объясняется большей степенью пептизации суспензий из цемента с МК и благоприятными условиями гидратации вяжущего и структурообразования цементного камня.

Использование выявленных закономерностей имеет важное практическое значение для получения бетонов со сниженным расходом цемента при разных дозировках микрокремнезема, в том числе бетона повышенной прочности.

Результаты экспериментов свидетельствуют о приросте прочности по мере увеличения количества МК и суперпластификатора в составе бетонов (рис. 11). Оптимальные с точки зрения повышения прочности бетона и подвижности смесей дозировки суперпластификатора зависят от количества МК и содержания диоксида кремния в нем (табл. 8).

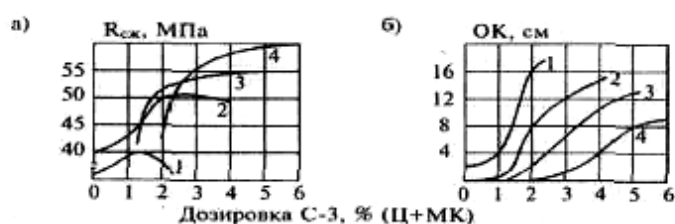


Рис. 11. - Влияние дозировок МК и суперпластификатора С-3 на прочность бетонов после ТВО (а) и подвижность бетонных смесей (б)

1, 2, 3, 4 – МК – соответственно 10;20;30;40% массы цемента. Пропаривание осуществлялось по режиму пропаривания 4+3+6+2 ч,  $t_{из}=85^{\circ}\text{C}$ .

Табл. 8. - Составы и прочность бетонов с добавками МК и суперпластификатора С-3 (данные А.В. Шейнфельда)

Маркировка состава	Дозировка МК, % Ц	Состав бетона, кг/м <sup>3</sup>					Дозировка СП С-3 в бетонных смесях, % (Ц+МК)		В/Вяз	ОК* см	Прочность бетона нормального твердения, МПа
		Ц	МК	П	Щ	В	без добавок	с добавкой МК			
О	-	425	-	690	ИЗО	182	-	-	0,43	3	40
К	-	350	-	740	1175	154	0,5	-	0,44	3	40
1	10	315	32	725	1175	154	-	0,5	0,44	2...4	44...50
2	20	290	60	720	1175	154	-	0,6	0,44	2...4	46...56
3	30	270	80	715	1175	154	-	0,7	0,44	2...4	50...62
4	-	620	-	805	745	198	-	-	0,32	0	60
5	20	400	80	630	1115	153	-	-	0,32	0	75
6	20	400	80	645	1145	134	-	2,0	0,28	4	100
7	20	400	80	645	1150	137	-	-	0,28	6	82

\* Приведена подвижность бетонных смесей со щебнем фракции 5...10 мм.



Результаты экспериментов подтверждены испытаниями бетонов в производственных условиях Абагурского завода ЖБИ Кузбассшахтостройиндустрии для опытных партий тюбингов и кессонных затяжек. Бетоны готовились на портландцементе марки 400 Топкинского завода (режим ТВО 3+2+8+2 ч при  $t_{\text{нз}} = 80^{\circ}\text{C}$ ). Анализ полученных данных показывает [41], что при установленных нормах расхода цемента, используя микрокремнезем и С-3 в оптимальных дозировках, можно через 24 ч нормального твердения получить бетоны прочностью на сжатие 26...29 МПа, а сразу после ТВО – прочностью 80...100 МПа. Это открывает перспективу создания беспропарочной технологии выпуска железобетонных конструкций, получения высокопрочных бетонов на рядовых портландцементях и существенной экономии цемента.

Были приведены результаты исследования влияния МК на кратковременные и длительные деформативные характеристики бетона и определение с этих позиций оптимального количества микронаполнителя в составе бетонных смесей.

Результаты кратковременных испытаний показывают (табл. 9, рис. 12), что при замещении 28,5% цемента на МК прочность бетона оптимального состава не снижается по сравнению с контрольным (состав №1). При этом повышается коэффициент призмочной прочности и снижается начальный модуль упругости, который отличается от нормативов, предусмотренных СНиП 2.03. 01-84, на 14,0%. Бетон с МК при уровне нагружения, близком к разрушающей нагрузке ( $0,9 R_B$ ), имеет продольные и поперечные деформации, превышающие соответствующие значения для контрольного бетона. Деформации увеличиваются соответственно увеличению расхода микронаполнителя в составе бетона, т.е. введение МК изменяет предельную растяжимость и сжимаемость бетонов. При этом верхняя граница области развития микротрещинообразования  $R_B^{\text{срс}}$ , соответствующая увеличению коэффициента поперечной деформации до 0,5, у бетонов состава №2 по абсолютному значению остается достаточно высокой:

$R_B^{ст} = 0,89R_B$ . Результаты исследования процессов усадки и набухания бетонов, твердевших в нормальных условиях, показывают (рис. 13), что усадочные деформации в образцах №1 (контрольном) и №2 (с расходом МК  $116 \text{ кг/м}^3$ ), стабилизируются к 100 сут. При этом деформации в бетонах с МК в 5 раз меньше, чем в контрольных образцах. В образце состава №3 с повышенным количеством МК ( $142 \text{ кг/м}^3$ ) усадочные деформации не наблюдаются. Более того, уже в начальные сроки твердения проявляется небольшое расширение, которое сохраняется на постоянном уровне и в последующие сроки.

После стабилизации усадочных деформаций бетоны с МК при погружении в воду проявляют повышенную способность к набуханию. Деформации набухания увеличиваются с повышением количества МК в составах бетонов (образцы №2 и №3). Этому способствует повышенное водопоглощение бетонов с микронаполнителем: например, образцы с повышенным содержанием вяжущего, в том числе МК (состав №3) в процессе испытаний поглотили воды на 27% больше контрольных.

Очевидно, что снижение деформаций усадки и увеличение набухания бетонов с добавкой МК связано с особенностями структуры цементного камня и бетона, которые влияют на их повышенную водоудерживающую способность при твердении в нормальных условиях и водопоглощение при насыщении водой. Это явление имеет важное практическое значение: при производстве конструкций в условиях сухого и жаркого климата наружную поверхность отформованного бетона с МК необходимо защищать от быстрого высыхания, так как удаление воды с поверхностных слоев будет приводить к усадке, в то время как в глубинных слоях бетона может проявляться эффект расширения, что неизбежно приведет к появлению поверхностных трещин.

Табл. 9. - Характеристики бетонов при кратковременном нагружении

№ состава	Составы бетонных смесей, кг/м <sup>3</sup>					С-3, % (Ц+МК)	В/(Ц+ +МК)	ОК, см	Снижение расхода цемента, %	Прочность после 28 сут и ТВО	
	Ц	МК	П	Щ	В					кубковая R	Призменная Rb
1	543	-	516	1148	195	0,5	0,36	7,0	-	59,3/17,9	42,5/12,3
2	388	116	489	1127	200	1,2	0,39	6,0	28,5	57,5/6,25	44,0/9,0
3	486	142	295	1077	247	1,2	0,39	7,0	10,5	52,7/6,80	38,0/7,0

№ состава	Коэффициент призменной прочности $K_{пп} = R_b/R$	Модуль упругости, *10 <sup>-3</sup> МПа		Отклонения, % л=ев-ено/ено	Коэффициент упругости
		Фактический Ев	По нормам E но		
1	0,71	36,2	34,0	+6,4	0,75
2	0,77	30,1	35,0	-14,0	0,79
3	0,72	21,6	34,0	-36,5	0,84

Примечания:

1. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 24452-80 и ГОСТ 24544-81 на образцах-кубах с размером ребра 10 см и призмах размером 10x10x40 см, которые подвергались тепловлажностной обработке по режиму 3+3+8+2 ч с изотермическим прогревом при 85°С.

2. Перед чертой – прочность в МПа, за чертой – коэффициент вариации прочности, %

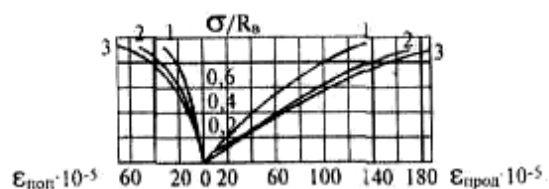


Рис. 12. - Продольные и поперечные деформации модифицированных бетонов  $\text{C}_{\text{ft}}$ , микрокремнеземом

1; 2; 3 – составы по табл. 9

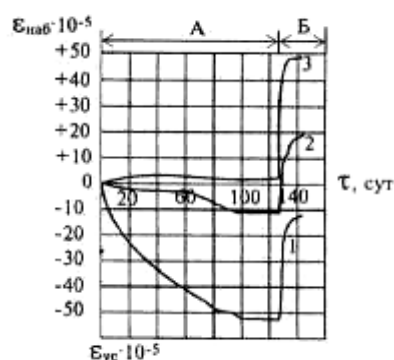


Рис. 13. - Деформация усадки и набухания в зависимости от условий твердения

1; 2; 3 – составы по табл. 9; А – равновесная усадка бетона при твердении воздухе; Б – набухание бетона при погружении в воду.

Ползучесть бетонов исследовали на образцах, которые были не изолированы от влагообмена с окружающей средой и подвергались воздействию постоянной сжимающей силы, соответствующей уровню нагружения  $0,3 R_B$ . Полные деформации образцов за весь период испытаний (нагружение, выдержка под постоянной нагрузкой, разгружение) приведены на рис. 14. В бетонах состава №2 при уровне длительного нагружения  $0,27 R_B$ , деформации проявились так же, как в контрольных образцах. В то же время бетон состава №3 деформировался в большей степени. Известно, что деформации ползучести зависят от объема гелевой составляющей цементного камня, а в составе №3 содержалось повышенное количество вяжущего (цемент- $466 \text{ кг/м}^3$ , МК –  $142 \text{ кг/м}^3$ ), что привело к увеличению

деформаций. Предельные значения относительных деформаций ползучести, вычисленные по уравнению линейной регрессии (ГОСТ 24544-81) за срок 180 сут, составили: для контрольного бетона состава №1 –  $2,63 \cdot 10^{-5}$ , для состава №2 –  $2,1 \cdot 10^{-5}$ , для состава (с повышенным содержанием МК) –  $3,88 \cdot 10^{-5}$ . Нормативное значение меры ползучести ( $C_n$ ) для бетонов, подобных по качеству исследованным ( $R_B=50$  МПа, ОК=6 см), составляет  $6,8 \cdot 10^{-5}$ . Таким образом, даже имеющие повышенную деформативность бетоны с повышенным содержанием МК по значению меры ползучести укладываются в нормативы.

Анализ полученных результатов показывает, что бетоны с МК в количестве до 30% массы цемента при общем расходе вяжущего в составе смесей не более  $500 \text{ кг/м}^3$  обладают прочностью, деформативностью, модулем упругости, соответствующими обычным бетонам равной прочности. При этом деформации усадки снижаются.

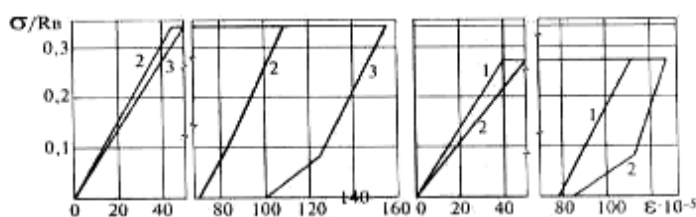


Рис. 14. - Полные деформации модифицированных бетонов с микрокремнеземом

1; 2; 3 – составы по табл. 9

## 2.6 ВЫСОКОПРОЧНЫЕ МАЛОЦЕМЕНТНЫЕ БЕТОНЫ С МОДИФИКАТОРАМИ НА ОСНОВЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА

Высокопрочные цементные системы получают различными способами:

- горячим прессованием;
- автоклавной обработкой;
- пропиткой полимерами;

- снижением водоцементного отношения при использовании суперпластификатора;
- производством по технологии МДФ (MDF);
- производством по технологии ДСП (DSP) с использованием ультрадисперсного наполнителя

Наиболее перспективными направлениями для получения широкой гаммы сверхвысокопрочных материалов на основе цементов являются технологии MDF и DSP.

Основоположником первого направления является компания Империял Кемикл Индастрис (Imperial Chemical Industries, ICI), разработавшая новый класс материалов, получивших общее название MDF – Макро Дефект Фри (MDF-Macro Defect Free), что может быть представлено как материалы с отсутствием макродефектов.

Другое направление получило развитие в трудах лаборатории Аалборг Портланд, Дания (Aalborg Portland), которой разработаны уникальные материалы на основе портландцемента и микрокремнезема, выделенные в отдельный класс и получившие название ДСП-Денси-файд Систем Контейнинг Номодженесли Эрранжед Ультрафайн Партиклс (DSP-Densified Systems Containing Homogeneously Arranged Ultrafine Particles), т.е. уплотненные системы с ультрадисперсным наполнителем.

Концепция, лежащая в основе разработки DSP – материалов, была выдвинута Башем, Фордсом и Хьортом и разработана совместно с лабораторией Аалборд Портланд. Она предусматривает создание модифицированных цементных систем на основе ПЦ, микрокремнезема и суперпластификатора.

Табл. 11. - Прочность строительных растворов на основе  
портландцемента и микрокремнезема

№ состава	Расход микрокремнезема и суперпластификатора		В/В	Распływ, мм	Прочность, МПа	
	МК, %	СП, % МК			на сжатие	на изгиб
0	0	0	0,230	120	68,0	8,3
1	5	12	0,195	125	104,7	14,2
2	10	0	0,190	115	109,5	10,8
3	10	2	0,165	110	116,5	10,8
4	10	4	0,160	110	118,0	11,6
5	10	6	0,145	110	124,1	11,7
6	10	6	0,186	160	118,9	18,3
7	10	8	0,145	110	135,6	14,4
8	10	8	0,180	160	118,6	18,4
9	10	10	0,145	110	132,2	12,7
10	10	10	0,180	160	118,3	18,8
11	10	10	0,165	115	116,9	14,6
12	10	12	0,145	110	123,6	12,0
13	10	12	0,180	160	130,0	17,6
14	10	12	0,180	125	119,9	15,3
15	15	0	0,230	110	89,8	12,2
16	15	4	0,170	110	121,1	18,1
17	15	8	0,150	110	124,5	18,1
18	15	10	0,140	110	136,5	21,4
19	15	10	0,170	110	126,6	12,7
20	15	10	0,158	115	128,4	19,5
21	15	12	0,140	110	136,8	21,8
22	15	12	0,175	110	135,3	14,7
23	15	14	0,140	110	132,5	19,2
24	15	16	0,140	110	131,7	18,1
25	20	0	0,240	110	79,3	9,8
26	20	4	0,170	110	96,4	13,8
27	20	8	0,160	110	110,9	16,0
28	20	8	0,200	125	115,7	15,5
29	20	10	0,150	110	110,9	17,0
30	20	12	0,145	110	110,9	17,3
31	20	12	0,170	125	120,2	16,2
32	20	14	0,145	110	116,5	17,3
33	20	16	0,145	110	128,1	17,5
34	20	16	0,170	125	129,1	14,7
35	25	12	0,210	125	115,6	13,5

На базе анализа этих направлений была выдвинута концепция получения высокопрочных малоцементных бетонов за счет использования микрокремнезема, суперпластификатора и, в ряде случаев, минеральных добавок (молотых доменных гранулированных шлаков, зол гидроудаления, зол-уноса). Технология приготовления таких бетонов требует интенсивного перемешивания смеси и тщательного ее уплотнения.

В материале, полученном таким образом, при весьма низком водовяжущем отношении (0,15...0,18) обеспечивается минимальная пустотность. Продукты гидратации представляют собой C-S-H – гель с особыми характеристиками, которые проявляются в его микроскопической однородности. C-S-H – гель, как правило, имеет отношение  $Ca/SiO_2=0,9...1,3$ , что меньше, чем обычно.

При использовании СП достигается плотная упаковка частиц различных размеров, в которой происходят гидратация портландцемента и реакция получаемых продуктов с минеральной добавкой и микрокремнеземом. В результате этих процессов на поверхности частиц образуется тонкий слой продуктов гидратации, который связывает всю массу воедино. При этом в затвердевшем материале наблюдается крайне низкая капиллярная пористость и усадка при высушивании. Тенденция к трещинообразованию при усадке сдерживается однородной структурой материала и его прочностью.



Табл. 12. - Кинетика твердения бетонов на основе портландцемента и микрокремнезема

№ состава	Расход материалов, кг/м <sup>3</sup>					В/В	ОК, см	Прочность бетона, МПа				
	ПЦ	П	Щ	СП, % М.К	МК, % ПЦ			нормального твердения в возрасте, сут			после ТВО в возрасте, сут	
								1	7	28	1	28
1	425	611	1200	12	12	0,26	10,0	40,8	-	129,3	115,5	130,5
2	391	685	1152	10	10	0,24	8,0	47,3	-	110,3	14,5	119,5
3	392	686	1155	15	15	0,23	8,0	42,8	-	102,5	09,5	112,5
4	392	688	1157	20	20	0,22	8,0	47,8	-	102,8	10,8	115,5
5	390	649	1152	10	10	0,24	6,0	-	77,4	91,1	05,4	109,7
6	390	679	1122	10	10	0,24	5,5	-	79,8	110,3	08,5	110,5
7	387	676	1114	15	15	0,23	5,5	-	78,4	102,5	00,7	105,6
8	383	680	1103	20	20	0,22	5,5	-	78,6	102,8	01,0	106,2
9	542	536	1205	10	10	0,22	4,0	-	85,4	114,3	09,5	112,8
10	511	524	1203	12	12	0,22	8,0	-	88,5	134,3	132,5	135,5
11	511	574	1153	12	12	0,22	9,5	-	87,7	128,5	129,0	130,5
12	509	473	1248	12	12	0,22	7,5	-	85,9	119,5	120,7	122,5
13	510	523	1200	14	14	0,22	9,0	-	86,4	120,8	118,7	121,5
14	510	523	1199	10	10	0,22	6,0	-	84,7	110,8	109,5	111,5
15	509	694	1047	12	12	0,20	6,0	-	85,2	111,5	110,4	112,5
16	510	522	1199	10	10	0,22	4,5	-	86,9	131,3	125,9	132,5
17	526	662	1122	14	14	0,20	6,0	-	83,3	125,5	119,5	135,5
18	477	508	1191	10	10	0,22	6,0	-	87,4	137,8	121,0	135,0
19	471	466	1239	4	4	0,25	10,0	-	75,4	122,5	112,3	127,5
20	470	465	1237	6	6	0,25	15,0	-	77,9	122,5	100,5	127,5

21	476	471	1253	8	8	0,25	18,0	-	795	121,5	100,1	117,5
22	470	465	1257	10	10	0,25	20,0	-	82,4	126,5	104,7	115,0
23	457	477	1201	5	5	0,25	14,0	-	78,7	122,5	108,5	135,0
24	455	475	1198	6	6	0,25	16,0	-	79,5	125,4	100,2	131,3
25	460	479	1210	8	8	0,25	17,0	-	75,5	109,5	103,8	118,5
26	467	604	1129	8	8	0,23	14,0	-	77,1	118,2	103,5	119,5
27	450	603	1086	8	8	0,23	14,0	-	78,4	112,6	110,2	118,7
28	452	467	1188	10	10	0,25	19,0	-	82,7	126,2	104,7	115,1
29	460	594	1110	17	17	0,23	16,0	-	81,5	122,6	119,5	127,5

Результаты исследований влияния микрокремнезема и суперпластификатора на прочностные характеристики строительных растворов и бетонов, проведенные К.Г. Соболевым совместно с автором книги, свидетельствуют о том, что значения прочности на сжатие и изгиб согласуются с характером изменения водовяжущего отношения (В/В) и позволяют получать материалы с прочностью на сжатие более 100 МПа (табл. 11, 12).

Анализ данных показывает, что при оптимальной дозировке СП прочность бетона на сжатие в 28-суточном возрасте достигает 95...100 МПа при расходе вяжущего 400 кг/м<sup>3</sup> и содержания в нем 10...15% микрокремнезема (подвижность бетонной смеси 2...4 см). При увеличении расхода вяжущего с 400 кг/м<sup>3</sup> до 600 кг/м<sup>3</sup> за счет снижения В/В до 0,19 в бетонах с оптимальным расходом МК (15%) и дозировкой СП (10% массы микрокремнезема) удалось повысить их прочность до 135 МПа. Введение в бетоны на основе портландцемента, микрокремнезема и суперпластификатора тонкомолотых минеральных добавок до определенного предела (в экспериментах – 15%) обеспечивает прочность на сжатие в 28-суточном возрасте 145 МПа при использовании тонкомолотой золы и 137 МПа при использовании тонкомолотого шлака. При увеличении содержания тонкомолотых добавок свыше 15% отмечается снижение прочностных характеристик бетона.

Анализ данных показывает, что оптимальная из условий получения максимальной прочности бетона дозировка суперпластификатора зависит от содержания микрокремнезема и составляет для использованных материалов 12% массы МК. Оптимальное содержание микрокремнезема – 15%.

Характер деформаций высокопрочных бетонов с использованием микрокремнезема (табл. 13) практически не отличается от деформаций обычных бетонов. В обоих составах бетон раннего возраста несколько увеличивает темпы роста продольных и особенно поперечных деформаций к

началу периода предразрушения, что соответствует поведению рядовых бетонов.

В возрасте 28 суток характер изменения как продольных, так и поперечных деформаций был близок к прямолинейному вплоть до уровня нагружения  $0,9 R_B$ . При этом несколько снижались абсолютные значения предельных продольных деформаций. У высокопрочных бетонов, как правило, наблюдается прямолинейный характер деформирования и снижения значений предельных деформаций при сжатии.

Обычно экспериментальные показатели принято сравнивать с нормативами. Однако нормы содержат данные для бетонов классов не выше В60. Поэтому характеристики сверхвысокопрочных бетонов (табл. 14) сравнивались со значениями, полученными путем экстраполяции данных.

Начальный модуль упругости бетонов, зависящий от прочности бетона, практически не различался для бетонов обоих составов. Не наблюдалось также и снижения модуля упругости этих бетонов в возрасте 3-5 сут. В раннем возрасте эти бетоны имели значения модуля упругости, соответствующие нормативным, а в возрасте 28 сут для обоих составов обнаружилось небольшое превышение (на 6...10%) этой величины.

Табл. 13. - Кинетика твердения высокопрочных бетонов

№ состава	Прочность бетона, МПа/%							
	нормального твердения в возрасте, сут						после ТВО, в возрасте, сут	
	1	3	5	7	28	180	1	28
1	35,2/31,7	-	74,3/64,5	85,1/74,0	115,1/100	125,5/109	105,0/89,0	118,5/100
2	18,4/16,3	50,5/44,7	-	85,2/75,4	113,0/100	123,5/109,3	93,0/78,0	119,3/100

Примечание: Состав бетона №1 – расход цемента –  $515 \text{ кг/м}^3$ ; МК - 15%; СП С-3 – 12% МК, В/Вяж=0,22; ОК=10 см. Состав бетона №2 – расход цемента -  $417 \text{ кг/м}^3$ ; МК=15%; молотая зола – 15%; СП С-3 – 14% МК; В/Вяж=0,18; ОК=7 см

Табл. 14. - Прочностные характеристики и деформативность при кратковременном нагружении сжатием высокопрочных бетонов

№	Возраст сут	Класс бетона	K <sub>br</sub>	R <sup>*bt</sup> МПа	R <sup>**bt</sup> МПа	R <sub>b</sub> , МПа	σ <sub>0.2</sub>	ε <sub>0.2</sub>	E <sub>B-10-3</sub> , МПа	ε <sub>0,95-10-5</sub>	ν <sub>y</sub>
1	5	B48	0,9	–	-	66,9	19,8	47,2	42,1	179,7	0,84
1	28	B80	0,7	8,6	6,3	79,0	22,5	40,3	45,1	169,9	0,94
2	3	B33	0,9	-	-	45,5	14,9	37,9	39,0	179,5	0,66
2	28	B80	0,7	9,3	6,9	78,2	22,9	49,3	46,4	171,8	0,93

\*При изгибе; \*\*При раскалывании

На основании анализа кривых продольного деформирования под нагрузкой сделан вывод о высокой степени упругости исследуемых бетонов, что подтверждается значением коэффициента упругости (0,93), полученного расчетным путем. Это превышает значение 0,87 для бетонов с прочностью  $R_B=75$  МПа, полученное при экстраполяции среднестатистических данных зависимостей "коэффициент упругости - прочность бетона" (по данным В.А. Беликова) для значений прочности более 50 МПа.

Коэффициент Пуассона во всех случаях составил 0,2, а верхняя граница микротрещинообразования проявилась только для бетонов состава №2 и составила 0,87 при испытаниях в марочном возрасте. Во всех остальных случаях ее не удалось зафиксировать даже при уровне нагружения 0,9.

Исследование деформативных характеристик высокопрочных бетонов с использованием микрокремнезема, а также совместно с молотой золой при кратковременном сжатии до разрушения показало: бетоны на модифицированном смешанном вяжущем МСВ имеют близкие значения кубиковой и призмочной прочности, что обеспечивает некоторый запас прочности железобетонных конструкций при расчете по СНиП; они обладают высокими упругими свойствами, высокими значениями начального модуля упругости и верхней границы микротрещинообразования; прочностные и деформативные свойства бетонов позволяют производить их нагружение в раннем возрасте (3...7 сут);

начальный модуль упругости бетонов может приниматься по результатам экспериментального определения деформативности таких бетонов;

начальный коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуассона) можно принимать равным 0,2.

Изменение во времени усадочных деформаций образцов с модулем поверхности  $M_0=0,4$  приведенное на рис. 17, свидетельствует о том, что значительная часть деформаций реализовалась в течение первых 10 сут, несмотря на то, что образцы находились в камере нормального хранения при относительной влажности 95%. После выдержки в течение 28 сут образцов в помещении с относительной влажностью воздуха 55...60% изменений в деформативных характеристиках не отмечалось.

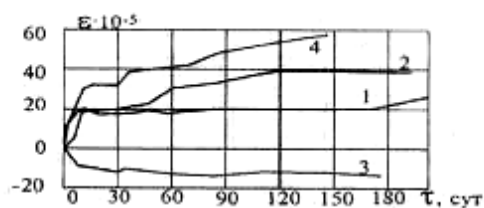


Рис. 17. - Усадка высокопрочных бетонов с различным модулем поверхности

1; 2 – модули поверхности соответственно 0,4 и 1,0 для состава №1 3;4 – то же для состава №2

Результаты исследований свидетельствуют о том, что высокопрочные бетоны на основе портландцемента, микрокремнезема и молотой золы в первые 10 сут. расширяются, после чего наблюдается полное прекращение свободного деформирования (бетон является практически безусадочным).

Для исследованных высокопрочных бетонов на основе портландцемента и микрокремнезема основные изменения в свободном деформировании также практически прекращаются через 10 сут, а деформация усадки составляет  $18 \cdot 10^{-5}$ .

В образцах с модулем открытой поверхности  $M_0=1,0$  в составах бетона происходило изменение деформаций усадки во времени. При этом несколько большая усадочность была отмечена в бетоне на основе портландцемента, микрокремнезема и молотой золы. Абсолютные значения деформаций усадки образцов размером 4x4x16 см высокопрочных бетонов составов №1 и №2 равнялись соответственно  $38 \cdot 10^{-5}$  и  $48 \cdot 10^{-5}$ .

Сопоставляя полученные значения усадки модифицированных высокопрочных бетонов с микрокремнеземом и ранее приведенные данные, можно видеть, что предельные значения деформации усадки исследованных бетонов ( $\epsilon_0$ ) существенно ниже предельной усадки ( $\epsilon_0^n$ ) обычных бетонов (класса по прочности В25...В60).

Результаты исследований деформаций ползучести свидетельствуют о том, что при нагружении бетонов в возрасте 28 сут темпы роста деформаций ползучести бетонов обоих составов стабилизируются через 15...20 сут нагружения и существенно замедляются для бетона состава №1 через 100 сут, а для бетона состава №2 – через 60 сут; при этом полные деформации ползучести за 300 сут ( $\epsilon_{оп}^{300}$ ) составили соответственно  $43 \cdot 10^{-5}$  и  $52 \cdot 10^{-5}$  (табл. 15)

Табл. 15. - Деформация усадки и ползучести высокопрочных бетонов

№ состава	Возраст, сут	Класс бетона	K <sub>br</sub>	R <sub>b</sub> , МПа	$\epsilon_0 \cdot 10^{-5}$	$\epsilon_{оп11} \cdot 10^{-5}$	$\epsilon_{оп300} \cdot 10^{-5}$	$C_{300} \cdot 10^{-5}$	$C_n \cdot 10^{-5}$
1	7	В66	0,8	68,9	18,0	40,0	44,0	2,0	3,8
	28	В80	0,7	79,0			43,0	1,9	2,6
2	3	В33	0,9	45,5	-10,0	40,0	80,0	5,3	8,0
	28	В80	0,7	78,2			52,0	2,2	2,9

При нагружении бетонов состава №1 в возрасте 7 сут (призменная прочность  $R_B=68,9$  МПа) характер их деформирования во времени практически такой же, как бетонов, нагруженных в более позднем (28 сут) возрасте, главным образом, за счет небольшой разницы в значениях

призменной прочности и отличается несколько более высокими значениями деформации ползучести.

При нагружении бетонов состава №2 в возрасте 3 сут (призменная прочность  $R_B=45,5$  МПа) имеет место интенсивный, в сравнении с бетонами, нагруженными в более позднем (28 сут) возрасте, рост деформаций ползучести. Он стабилизируется через 80 сут, что объясняется, главным образом, значительной разницей в значениях призменной прочности в раннем возрасте и снижением уровня нагружения бетона при росте его прочности.

Сопоставление полученных значений деформации ползучести бетонов обоих составов –  $\epsilon_{оп}^{300}$  и меры ползучести –  $C^{300}$  с результатами экстраполяции нормируемых данных –  $C''$  (см. табл. 15) позволяет сделать вывод о том, что ползучесть исследованных бетонов существенно ниже нормируемых значений. При нагружении в раннем возрасте (3...7 сут) до уровня  $0,3R$  происходит быстрая стабилизация и прекращение роста ползучести за счет снижения уровня нагружения бетона при росте его прочности.

Табл. 16. - Производственные составы высокопрочных товарных бетонов, применяемых в зарубежной строительной практике

Расход материалов на 1м <sup>3</sup>	Номер состава					
	1	2	3	4	5	6
Цемент, тип 1, кг	564	475	478	564	475	327
Микрокремнезем, кг	-	24	47	89	74	27
Зола-унос, кг	-	59	-	-	104	87
Заполнитель*, кг	1068	1068	1068	1068	1068	1121
Отборный заполнитель**, кг	647	659	676	593	593	742
Добавки водопоглощающие, л:						
Тип F	8,87	8,87	8,58	15,38	12,57	4,82
-//-G	-	-	-	-	-	2,48
-//-D	0,86	0,80	0,74	1,12	1,15	-
Вода, кг	158	160	155	144	151	141
В/Ц, по массе	0,281	0,338	0,320	0,255	0,318	0,432



В/вяжущее****, по массе	0,281	0,287	0,291	0,220	0,231	0,320
-------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

\* Максимальный размер заполнителя: составы 1...5 – 9,5 мм; состав 6-25 мм.

\*\* Натуральный песок с модулем крупности 2,74 в количестве 60% и молотый известняк (40%) в составах 1...5. В составе 6 – натуральный песок с  $M_{кр}=2,6$  в количестве 85% и молотый гранитный или гравийный заполнитель в количестве 15%.

\*\*\* Количество воды включает влагу, содержащуюся в заполнителях.

\*\*\*\* В состав вяжущего включена масса цемента, микрокремнезема и золы-уноса

Для сравнения небезынтересно привести составы высокопрочных товарных бетонов, применяемых в США и ряде стран, а также обобщенные их характеристики, полученные по результатам испытаний образцов-цилиндров размерами  $d \times h = 152 \times 302$  мм (табл. 16-18)\*. (\* Данные взяты из статьи: Р.Л. Серых. Строительно-технические свойства высокопрочного товарного бетона // Бетон и железобетон. – 1997. – №1. – С. 27-28.)

Ползучесть бетона определялась согласно ASTM C 512 в условиях высыхания бетона под постоянной нагрузкой в течение 30 сут на образцах-цилиндрах тех же размеров при уровне нагрузки 0,39 от разрушающей при сжатии. Перед нагружением образцы в течение 6 недель находились в воздушной среде и еще 4 недели во влажных условиях. Значения показателей ползучести соответствовали нормативам (ACI/209).

Таким образом, высокопрочные бетоны с использованием микрокремнезема обладают высокими упругими свойствами, высокими значениями начального модуля упругости и верхней границы микротрещинообразования, что позволяет осуществлять их нагружение в раннем возрасте. При этом высокая прочность и способность к расширению на ранних стадиях твердения обеспечивает их низкую усадочность и ползучесть.

Табл. 17. - Основные физико-механические характеристики высокопрочных товарных бетонов

Возраст бетона, сут	Номера составов					
	1			2		
	R <sub>в</sub>	E <sub>в</sub>	ε <sub>sr</sub>	R <sub>в</sub>	E <sub>в</sub>	ε <sub>sr</sub>
28	78,6/-	43,2/-	40/23,5	88,5/-	44,5/-	28,7/15,8
91	86,5/90,3	45,8/45,7	57,3/38,3	100/105	47/45,5	44,7/25,7
426	105/94	47/45,7	69/56	117/102	48/44	59/43
Возраст бетона, сут	3			4		
	R <sub>в</sub>	E <sub>в</sub>	ε <sub>sr</sub>	R <sub>в</sub>	E <sub>в</sub>	ε <sub>sr</sub>
	28	118/-	50,8/-	20,3/14,2	107/-	48,3/-
91	132/131	51,4/51,9	32/23,2	119/120	48,5/47,4	34/24,3
426	130/124	53,5/52,7	46/33	123/118	50/48	47,7/38,8

Примечания: 1. Прочность R<sub>в</sub>, МПа: перед чертой приведены данные влажного хранения (100%-ная относительная влажность воздуха, t=23±1,7°C), за чертой – для воздушного хранения (относительная влажность воздуха 50±6%, t=22±2°C). 2. Модуль упругости E<sub>в</sub>\*10<sup>-3</sup>, МПа. 3. Деформация усадки при высыхании ε<sub>sr</sub>\*10<sup>3</sup> на призмах размером 76x76x286 мм (перед чертой) и на цилиндрах размером 152x302 мм (за чертой), при t=23±1,7°C, φ=50±2%. Образцы в течение 28 сут твердели во влажных условиях

Табл. 18. - Ползучесть высокопрочных товарных бетонов

Характеристика ползучести V <sub>t</sub>	Предельное значение меры ползучести V <sub>n</sub> , 10 <sup>-3</sup> МПа-1	Временные показатели	
		t/t	d, сут
3,27	9,3	0,52	10
1,77	4,6	0,62	14
1,58	3,6	0,52	12
1,35	3,5	0,55	12

Примечание: t – время наблюдения, сут; d – время (условный показатель), сут

Аппроксимацию кривых ползучести производили по выражению

$$V_t = t * V_n / (d + t^w)$$

Значения показателей ползучести соответствует документу АСІ 209.

Совместное применение при пневмобетонировании суперпластификатора С-3 и микрокремнезема позволяет повысить прочность мелкозернистого бетона на сжатие в 4...4,5 раза и резко сократить сроки схватывания.

## **2.7 СТОЙКОСТЬ БЕТОНОВ С МИКРОКРЕМНЕЗЕМОМ И ИХ ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К АРМАТУРЕ**

### **Водопроницаемость.**

Одним из важнейших факторов, обуславливающих повышение долговечности бетонов, является их водонепроницаемость.

Первые сведения о проницаемости бетона с МК относятся к началу 60-х годов. Эксперименты показали, что бетон, приготовленный из тощих смесей с В/Ц=0,89 и заменой 20% цемента на МК, оказался водонепроницаем при выдерживании в течение 15 сут под избыточным давлением 0,7 МПа. В этом же обзоре отмечается, что в 1975 г. в соответствии со стандартом Швеции были проведены испытания бетонов, в которых 10 и 20% цемента замещалось МК. Показано, что в образцах с 10% МК снижение проницаемости оказалось двукратным, с 20% МК – несколько меньше. Приведенные данные относятся к бетону с МК без модификаторов водоредуцирующего действия.

Введение в состав бетона МК совместно с суперпластификатором приводит к существенно большему снижению его проницаемости. Этот эффект обусловлен сокращением начального водоотделения и; изменением структуры цементного камня. Процесс характеризуется увеличением количества пор геля при одновременном снижении количества капиллярных пор. Эта тенденция усиливается при увеличении удельной поверхности МК и его дозировок в составе цементного камня. Использование повышенных

дозировок МК и СП С-3 дает возможность получать практически непроницаемые бетоны.

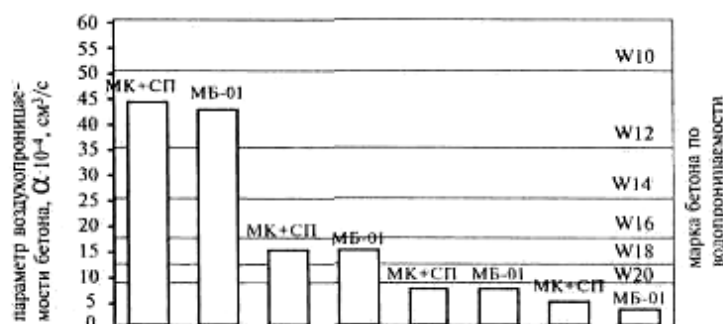


Рис. 18. - Проницаемость бетона

1-8 – составы бетонных смесей (по табл. 10)

Весьма низкой проницаемостью ( $W > 18$ ) характеризуются бетоны из смесей литой консистенции.

Сандвик определял водонепроницаемость бетонов с расходом вяжущего  $300 \text{ кг/м}^3$  и содержанием МК в его составе 0;5;10 и 20%. Коэффициент проницаемости бетонов, содержащих 10 и 20% МК составлял менее  $10^{-14} \text{ м/с}$  и не поддавался определению, тогда как для бетонов с 5% МК он составлял  $6-10^{-14} \text{ м/с}$ , а для бетонов, не содержащих МК –  $3-10^{-11} \text{ м/с}$ .

Также приведены результаты исследования проницаемости бетонов при расходе цемента от  $100$  до  $500 \text{ кг/м}^3$  с модификаторами водоредуцирующего действия и дозировками МК 0;10 и 20% массы цемента. Отмечено существенное снижение проницаемости бетонов прочностью  $30...40 \text{ МПа}$  по сравнению с контрольным составом, при более высокой прочности бетон оказался практически непроницаем.

Водонепроницаемость бетонных кернов с МК, выбуренных из конструкций после их 3-9-летней эксплуатации, оказалась существенно выше, чем обычного бетона равной прочности без микрокремнезема. Имеются данные, свидетельствующие о том, что в бетонах на смешанном вяжущем, в котором, кроме цементного клинкера, содержится 25% золы-

уноса и микрокремнезем, эффект снижения проницаемости бетона ниже, чем в бетонах с тем же расходом вяжущего и микрокремнезема, но без золы.

В свою очередь, снижение проницаемости гидратированного цементного камня и пористости контактной зоны обуславливает повышение коррозионной стойкости бетона.

### **Коррозионная стойкость в агрессивных средах.**

Первые сведения о сульфатостойкости бетона с МК появилась около 40 лет назад. Образцы бетона без модификаторов водоредуцирующего действия, в которых 10...15% цемента было замещено МК, показали повышенную стойкость в 10%-ном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [84].

Были получены сведения о повышенной сульфатостойкости бетонов с МК, подвергавшихся воздействию фунтовых вод с  $\text{pH}=2...7$  и содержанием сульфат-ионов в количестве более 4 г/л. Экспериментальные образцы, изготовленные при строительстве тоннеля в Осло, содержали в своем составе разные минеральные добавки, в том числе микрокремнезем, заменявший 15% цемента. Испытания проводились на цементах разных видов. Смеси без МК имели  $\text{В/Ц}=0,5$ , а с добавкой МК отношение  $\text{В/Ц}+\text{МК}$  составляло 0,62. После 20 лет испытаний наибольшей стойкостью характеризовались составы без МК на сульфатостойком цементе и с МК на обычном портландцементе. Аналогичные данные, свидетельствующие о снижении диффузии агрессивных растворов в бетон и повышении его сульфатостойкости приводит Селлеволд.

Приведены результаты исследований коррозии цементного раствора и бетона на цементах различного минералогического и вещественного состава (табл. 19) с добавкой МК в растворах сульфата натрия различной концентрации.

Как следует из приведенных в табл. 20 данных, введение в состав цемента тонкодисперсного микрокремнезема существенно замедляет поглощение сульфат-ионов цементным раствором. Цементно-песчаные образцы, изготовленные на Михайловском цементе, через 5 мес. испытания в

растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с концентрацией по иону  $\text{SO}_4^{2-}$  10000 мг/л были полностью разрушены, в то время как образцы с добавкой 10% микрокремнезема к этому сроку не имели признаков повреждения.

Табл. 19. - Характеристика цементов, примененных в исследованиях сульфатостойкости бетонов

Завод-изготовитель цемента	Содержание минералов, %				Активная минеральная добавка	Количество добавки, % массы цемента
	C3S	C2S	C3A	C4AF		
Вольский	48	28	4	15	Без добавки	-
Воскресенский	61	11	7	14	Трепел	8,6
Михайловский	60	14	9	12	То же	18,4

Табл. 20. - Поглощение сульфатов цементно-песчаным раствором

Завод – изготовитель цемента	Добавка (% массы цемента)	Количество поглощенных за 9 мес. сульфатов из раствора с концентрацией по иону $\text{SO}_4^{2-}$ 10000 мг/л, % массы цемента
Вольский	Без добавки (-)	2,20
То же	МК (20)+С-3 (1,4)	0,97
“	С-3 (1,4)	0,72
Воскресенский	Без добавки (-)	5,26
То же	МК (20)+С-3 (0,7)	1,94
“	С-3 (0,7)	2,74
Михайловский	Без добавки (-)	Образцы разрушились
То же	МК (20)+С-3 (0,7)	3,36
“	С-3 (0,7)	6,94

Данные о скорости накопления сульфатов подтверждаются измерением деформаций расширения цементно-песчаных образцов, изготовленных на портландцементях различного минералогического состава (рис 19). Наименьшие значения деформации получены на образцах, в состав которых введено 20% микрокремнезема совместно с суперпластификатором С-3. Параллельно контролировали изменение динамического модуля упругости. За период испытания 9 мес. более четкая картина изменения динамического модуля упругости получена на образцах, изготовленных на Михайловском цементе, разрушение которых ввиду высокого содержания  $\text{C}_3\text{A}$  в цементе

наступает в более ранние сроки (рис. 20). Образцы, изготовленные на цементах Вольского и Воскресенского заводов, через 9 мес. испытаний находились в удовлетворительном состоянии и динамический модуль упругости или не изменился, или снизился незначительно.

Совместное рассмотрение результатов накопления сульфатов, измерения деформации расширения, динамического модуля упругости и прочности цементных растворов и бетонов показало, что введение тонкодисперсного микрокремнезема в количестве 10...20% взамен соответствующей части цемента приводит к существенному повышению стойкости цементных материалов в сульфатных средах.

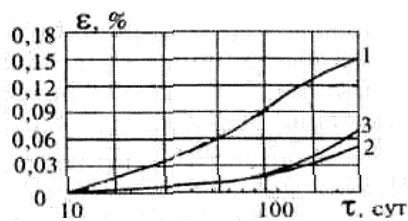


Рис. 19. - Деформации расширения образцов цементно-песчаного раствора на Воскресенском цементе в среде сульфата натрия с концентрацией по иону  $SO_4^{2-}$  10000 мг/л

1 – цемент без добавки;

2 – с добавкой МК (20%)+С-3 (0,7%);

3 – с суперпластификатором С-3 (0,7%)

Фельдман показал повышенную стойкость образцов цементно-песчаного раствора с МК при воздействии 4%-ного раствора  $MgCl_2$ , а также хлоридов натрия, кальция, бикарбоната натрия. Дозировки МК составляли 10 и 30% массы цемента; В/(Ц+МК) – соответственно 0,45 и 0,6.

Мехта исследовал коррозионную стойкость бетонов, в которых 0...15% количества цемента заменялось на МК при водовяжущем отношении 0,33, в таких агрессивных средах: 1%  $HCl$ , 1%  $H_2SO_4$ , 5%  $Na_2SO_4$ , 5% сульфата аммония. По его результатам, разрушение бетонов с МК вызывает сульфат

аммония, в остальных средах стойкость бетонов с МК была весьма высокой. Аналогичные данные приводит Ямато [92]. Он исследовал коррозионную стойкость бетонов, в которых 0...20% цемента заменялось на МК при водовяжущем отношении 0,55, в следующих агрессивных средах: 2% HCl, 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Результаты исследований показали высокую коррозионную стойкость бетонов с МК в средах сильных кислот.

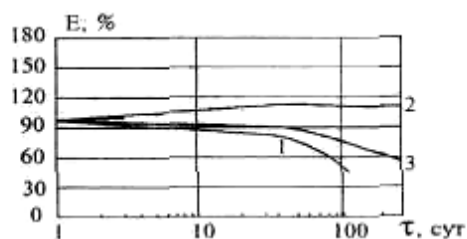


Рис. 20. - Изменение динамического модуля упругости образцов цементно-песчаного раствора на Михайловском цементе в среде сульфата натрия с концентрацией по иону SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 10000 мг/л

1 – цемент без добавки; 2 – с добавкой МК (20%)+С-3 (0,7%); 3 – с суперпластификатором С-3 (0,7%)

Попович также пришел к выводу, что введение МК в количестве 15% массы портландцемента позволяет существенно снизить коррозию бетонов при воздействии 5%-ного раствора серной кислоты и нитрата аммония.

В Исландии организовано производство специального цемента с добавкой МК в количестве 7,5%, обеспечивающего стойкость бетона в условиях щелочной коррозии, вызванной взаимодействием щелочей с активным кремнеземом заполнителя. Одновременно отмечается, что наличие в составе специального цемента 7,5% МК не является универсальным средством защиты от щелочной коррозии. В зависимости от вида заполнителей, состава бетона, условий эксплуатации бетона оптимальная дозировка МК может быть увеличена.

### **Морозостойкость.**



Морозостойкость бетона с микрокремнеземом является объектом внимания многих исследователей. Исследованию подвергались бетоны как с модификаторами структурообразующего действия, так и без них. Еще в 1952 г. Бернгард проводил испытания на морозостойкость замораживанием на воздухе и оттаиванием в морской воде образцов цементно-песчаного раствора с В/Ц от 0,4 до 0,96, в которых 10 и 30% цемента замещались МК. Эксперименты показали повышенную морозостойкость составов с МК и без модификаторов воздухововлекающего действия [84]. Траттенберг также отмечает повышение морозостойкости бетонов при введении в их состав МК от 0 до 25%; В/(Ц+МК) составляло 0,48...0,83. Эксперименты проводились как с использованием модификаторов воздухововлекающего действия, так и без них.

Ченгуи и Фельдман исследовали морозостойкость образцов цементно-песчаного раствора с В/(Ц+МК) 0,45 и 0,60. Дозировка МК составляла 10 и 30% массы цемента. Отмечено повышение морозостойкости составов при сниженном В/(Ц+МК), равном 0,45, и 10% МК. Введение 30% микрокремнезема при определенном повышении прочности строительного раствора снижает его морозостойкость. По мнению авторов, повышение морозостойкости составов с 10% МК объясняется благоприятным влиянием микрокремнезема на дифференциальную пористость цементного камня – увеличением объема пор диаметром 0,35..20 мкм.

Каретт и Мальхотра исследовали бетоны с В/(Ц+МК)=0,4, в которых до 30% количества цемента замещалось микрокремнеземом, а подвижность регулировалась введением суперпластификатора; модификаторы воздухововлекающего действия не применялись. По их данным, морозостойкость бетона снижается лишь при высоких (20...30%) дозировках МК [53].

Также приведены результаты исследований морозостойкости бетонов с микрокремнеземом (без модификаторов воздухововлекающего действия) и в России. Бетонные смеси имели одинаковую подвижность, которая

регулировалась введением суперпластификатора, и одинаковый расход вяжущего, в котором часть цемента (0;5;10;20%) замещалась МК. Показано, что при замещении 5 и 10% количества цемента МК морозостойкость бетона не снижается, что обусловлено формированием благоприятной дифференциальной пористости и обеспечением низкой проницаемости цементного камня. При дозировке МК 20% отмечено снижение морозостойкости бетона.

Исследования морозостойкости высокопрочных бетонов, проведенные К.Г. Соболевым совместно с автором настоящей книги, показали, что применение комплексного модификатора на основе СП С-3 и кремнийорганического олигомера гидрофобно-газообразующего действия типа 136-41 позволяет получать бетоны в присутствии микрокремнезема с высокой (более F700) морозостойкостью. Столь значительное повышение морозостойкости бетонов с комплексным модификатором обусловлено образованием благоприятной структуры бетона в сочетании с мозаичной гидрофобизацией внутренней поверхности пор и капилляров.

Противоречивы данные о возможности повышения морозостойкости бетонов с МК, модифицированных соединениями воздухововлекающего действия в среде антиобледенителей. Так, Хаммер и Селлеволд опубликовали данные о низкой морозостойкости в среде антиобледенителей бетонов с модификатором воздухововлекающего действия, в которых 5...10% количества цемента было заменено на МК. По данным Билодо и Каретта, при использовании таких модификаторов бетоны с 15% МК имеют удовлетворительную морозостойкость.

Исследования морозо- и морозосолестойкости модифицированных бетонов с микрокремнеземом, проведенные В.В. Гурским, показали, что применение МК может быть эффективно в производстве морозостойких бетонов, предназначенных для эксплуатации в суровых климатических условиях. Так, бетоны с содержанием 10% микрокремнезема при  $V/V_{\text{вж}}=0,4$

даже при сравнительно невысоком содержании вяжущего ( $350 \text{ кг/м}^3$ ) характеризуются морозостойкостью F600...F700.

Стойкость бетона чувствительна к дозировке МК. Так, повышение количества микрокремнезема с 10 до 20% снижает морозостойкость бетона в полтора раза. Оптимальной дозировкой МК для морозостойких бетонов является 7...10% массы вяжущего. Дополнительное воздухововлечение бетонной смеси (до 6...7%) за счет введения модификатора воздухововлекающего действия (в эксперименте применен модификатор типа ППФ в соответствии с ТУ 13-2000177-109-86) существенно повышает морозостойкость (в 2...5 раз) и незначительно влияет на морозостойкость бетона (рис. 21).

Из проведенных экспериментов также следует, что эффективность микрокремнезема зависит от его состава и физико-химических свойств, основными из которых являются удельная поверхность, средний размер зерен, содержание  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При увеличении дисперсности и содержания  $\text{SiO}_2$  эффективность МК возрастает, а при увеличении содержания  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – снижается.

Следует отметить некоторые особенности проектирования и применения бетонных смесей с МК в присутствии модификаторов структурирующего действия. Для обеспечения достаточного воздухововлечения в бетонные смеси с МК модификаторы необходимо вводить в большем количестве, чем в обычные смеси. Смеси с МК при их транспортировании, укладке и уплотнении характеризуются большим воздухоудержанием.

Оптимальная дозировка модификаторов структурирующего действия в смесях с комплексным модификатором (МК+СП) должна быть увеличена, но в меньшей степени, чем в бетонах без суперпластификатора. Дозировки ПАВ, обеспечивающие необходимое воздухововлечение, возрастают соответственно увеличению количества микрокремнезема в бетоне. Оптимальные количества ПАВ воздухововлекающего действия в бетонах с

МК меньше, чем в бетонах на смешанных вяжущих, включающих, кроме МК, золу и шлак и имеющих одинаковый объем вовлеченного воздуха.

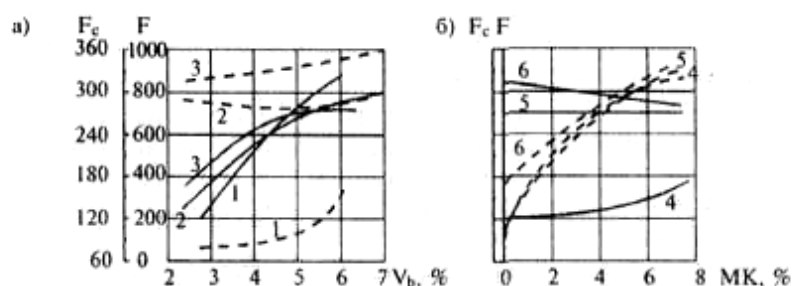


Рис. 21. - Зависимость морозостойкости и морозосолеустойкости бетона от объема вовлеченного воздуха (а) и дозировки микрокремнезема (б)

1 – без МК; 2 – 4% МК; 3 – 8% МК; 4 – 2,4...2,8%  $V_b$ ; 5 – 5...5,3  $V_b$ ; 6 – 6,1-7%  $V_b$

Анализ имеющихся отечественных и зарубежных данных, несмотря на их противоречивость в ряде случаев, позволяет отметить, что введение в цементные системы микрокремнезема (в отсутствии ПАВ воздухововлекающего действия) до 10...12% не ведет к снижению морозостойкости бетона при определенных условиях, обеспечивающих получение оптимальной с точки зрения проницаемости структуры цементного камня. Дальнейшее повышение дозировки МК снижает морозостойкость бетона.

Применение модификаторов воздухововлекающего и гидрофобно-структурирующего действия в бетонах с микрокремнеземом существенно улучшает их структурные характеристики и является эффективным средством создания бетонов с МК высокой морозостойкости.

### **Защитные свойства бетонов с МК по отношению к арматуре**

В ряде работ приведены результаты ускоренных и длительных испытаний по оценке пассивирующего действия тяжелого бетона с добавками микрокремнезема МК-85, МК-65, МК-45, содержащего соответственно 92, 67 и 45% диоксида кремния.

Исследования проводились на бетонах, отличающихся видом и содержанием микрокремнезема, но имеющих постоянный расход вяжущего (Ц+МК) и воды (табл. 20).

Анализ коррозионного состояния стали показал, что использование микрокремнезема марок МК-45, МК-65 и МК-85 в дозировках до 20% массы портландцемента (состав №2) и до 10% массы шлако-портландцемента (состав №1) не снижает пассивирующего действия, бетона по отношению к стальной арматуре. Применение микрокремнезема в количествах, превышающих указанные дозировки (составы 3 и 2), вызывает коррозию арматуры уже сразу после тепловлажностной обработки (табл. 21).

Результаты длительных коррозионных испытаний показали, что при относительной влажности газовой среды до 75% и в естественных условиях в течение двух лет коррозии арматуры не наблюдается. При увеличении относительной влажности сверх 75% коррозия арматуры усиливается, причем увеличивается и степень коррозионных поражений (табл. 22), что связано с понижением рН жидкой фазы бетона.

Табл. 20. - Составы бетонов, примененных в экспериментах по исследованию коррозионного состояния стали

№ состава	Состав бетона, кг/м <sup>3</sup>			Дозировка С-3 с добавками МК, % (Ц+МК)				Прочность бетона после ТВО+28 сут нормального хранения, МПа, с добавками			
	Ц	МК	П	-	МК-85	МК-65	МК-45	-	МК-85	МК-65	МК-45
-	350	-	740	0,5	-	-	-	40	-	-	-
1	315	32	725	-	0,5	1,0	0,5	-	50	48	44
2	290	60	720	-	0,6	1,8	0,6	-	56	52	46
3	270	80	715	-	0,7	2,8	0,7	-	62	57	50

Примечания: 1. Бетоны с 30% МК на портландцементе (состав №3) и с 20% МК на шлакопортландцементе (состав №2) были изготовлены с 2% NaNO<sub>2</sub> и без него (в дальнейшем маркировка ЗН и 2Н).

2. Расходы щебня и воды во всех составах бетона постоянны и равны 1175 кг/м<sup>3</sup> и 154 л/м<sup>3</sup> соответственно.

3. Подвижность бетонных смесей на портландцементе – 8 см, на шлакопортландцементе – 5 см.

4. Режим ТВО: 3+3+6+2 ч при Т=80°С. 5. Применены портландцемент (добавка трепела 12%), шлакопортландцемент (добавка шлака 40%).

Табл. 21. - Коррозионное состояние стальной арматуры в бетоне (по результатам ускоренных электрохимических испытаний)

№ состава	Маркировка микрокремнезема	рН бетона в зоне расположения арматуры			Плотность тока, мкА/см <sup>2</sup> при Ест=+300 мВ			Площадь коррозии, %		
		исходное состояние	После 30 циклов*	После 60 циклов*	Исходное состояние	После 30 циклов*	После 60 циклов*	Исходное состояние	После 30 циклов*	После 60 циклов*
-	-	12,43/12,2	12,49/12,3	12,51/12,3	6,3/5,3	5,1/5,5	4,9/5,9	0/0	0/0	0/0
1	МК-85	11,35/12,2	11,9/12,0	11,95/12,0	4,1/4,2	3,7/5,3	3,5/4,8	0/0	0/0	0/0
2		11,85/11,7	11,82/11,7	11,80/11,6	4,7/9,8	8,2/11,9	8,8/12,2	0/5	0/20	0/40
3		11,7/-	11,68/-	11,61/-	18,6/-	27,4/-	19,9/-	10/-	25/-	50/-
ЗН/2Н		11,73/11,8	11,71/11,9	11,72/11,9	7,4/3,2	5,3/3,7	4,9/4,3	0/0	0/0	0/0
1	МК-65	11,97/12,1	12,0/12,2	12,1/12,2	6,8/3,2	2,3/3,5	3,3/3,5	0/0	0/0	0/0
2		11,83/11,8	11,85/11,6	11,85/11,6	5,4/8,5	3,2/12,3	5,5/12,3	0/3	0/5	0/5
3		11,5/-	11,45/-	11,45/-	10,8/-	16,2/-	18,7/-	10/-	30/-	40/-
ЗН/2Н		11,8/12,0	11,9/11,9	11,9/11,9	2,8/5,6	2,8/5,6	4,8/5,9	0/0	0/0	0/0
1	МК-45	11,95/11,8	12,1/11,9	12,15/11,9	3,3/3,7	3,3/3,7	4,1/3,7	0/0	0/0	0/0
2		11,85/11,6	11,9/11,5	11,9/11,6	2,4/14,4	2,4/14,4	5,5/10,8	0/5	0/10	0/10
3		11,6/-	11,5/-	11,5/-	17,7/-	17,7/-	12,6/-	10/-	30/-	80/-
ЗН/2Н		11,8/11,7	11,9/11,7	11,9/11,7	2,1/4,6	2,1/4,6	3,2/5,7	0/0	0/0	0/0

\*Попеременное увлажнение-высушивание

Примечание. Перед чертой - результаты испытаний арматуры в бетонах с МК на портландцементе, после черты – то же на шлакопортландцементе

В составах, содержащих микрокремнезема до 20% массы портландцемента и до 10% массы шлакопортландцемента (составы №2 и №1), рН поровой жидкости бетона практически не изменяется и составляет 12,3...11,83.

Табл. 22. - Результаты длительных исследований коррозии арматуры с МК

№ состава	Марка микрокремнезема	Площадь коррозии, %					рН поровой жидкости, после двух лет в атмосферных условиях	Период нейтрализации защитного слоя бетона в среде CO <sub>2</sub> (δ=20 мм), лет
		После двух лет в атмосферных условиях	W=65%	W=75%	W=85%	W=95%		
-	-	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	12,5/-	100/70
1		0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	12,0/12,0	160/110
2	МК-85	0/5	0/10	0/10	0/25	0/30	11,9/11,6	150/70
3		40/-	45/-	40/-	60/-	65/-	11,7/-	145/-
ЗН/2Н		0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	11,8/11,8	-/-
1		0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	12,1/12,1	150/85
2	МК-65	0/5	0/5	0/10	0/20	0/25	11,9/11,7	100/75
3		50/-	50/-	50/-	70/-	70/-	11,5/-	75/-
ЗН/2Н		0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	11,7/11,8	-/-
1		0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	12,2/12,0	150/80
2	МК-45	0/5	0/5	0/5	0/10	0/15	11,9/11,9	100/50
3		20/-	20/-	25/-	50/-	50/-	11,5/-	70/-
ЗН/2Н		0/0	0/3	0/0	0/0	0/0	11,7/11,7	-/-

Примечание, перед чертой – результаты испытаний арматуры в бетонах с МК на портландцементе, после черты – то же на шлакопортландцементе

Дальнейшее увеличение расхода микрокремнезема снижает рН до 11,8, что ниже минимального значения, необходимого для пассивации стали. Использование ингибитора коррозии стали – нитрита натрия (NaNO<sub>2</sub>) в количестве 2% массы вяжущего (Ц+МК) позволяет расширить диапазон применения микрокремнезема в бетонах – до 30% массы портландцемента и



до 20% массы шлакопортландцемента (см. табл. 22), составы 3Н и 2Н) при сохранении пассивирующего действия бетона по отношению к стальной арматуре.

Критерием оценки длительности защитного действия бетона с микрокремнеземом по отношению к стали является коэффициент диффузии углекислого газа. Результаты определения проницаемости бетонов с микрокремнеземом и С-3 для углекислого газа показали (рис. 22), что введение 10...20% микрокремнезема приводит к снижению коэффициента диффузии  $\text{CO}_2$  на 40...60%, что способствует продлению защитного действия бетона по отношению к стальной арматуре. При увеличении расхода микрокремнезема до 30% массы цемента проницаемость бетона несколько возрастает, что связано с малым запасом клинкерного фонда в бетоне, а также с повышенным содержанием в составе цементного камня низкоосновных гидросиликатов кальция. Но и в этом случае период нейтрализации защитного слоя бетонов толщиной 20 мм составляет не менее 70 лет.

Используя до 20% микрокремнезема, можно получить особо плотные бетоны, что обеспечивает надежную защиту арматуры при эксплуатации конструкций при относительной влажности газовой среды до 75%.

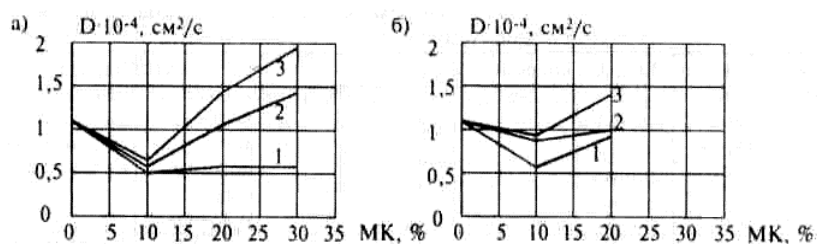


Рис. 22. - Коэффициенты диффузии углекислого газа в карбонизированном слое бетона с суперпластификатором С-3 и микрокремнеземом:

а – на портландцементе; б – на шлакопортландцементе; 1 – МК-85; 2 – МК-65; 3 – МК-45'

Таким образом, комплексное использование микрокремнезема, суперпластификатора и модификаторов структурообразующего действия позволяет создать бетоны нового поколения, характеризующиеся высокой прочностью ( $R_{сж} > 100 \text{ МПа}$ ), низкой проницаемостью (выше W18), высокой коррозионной стойкостью при действии растворов солей и морозостойкостью. Применение комплексного модификатора на основе суперпластификатора и кремнийорганического олигомера полигидросилоксанового типа (136-41) позволило получить бетоны с маркой по морозостойкости  $> F700$ .

С использованием смешанных вяжущих на основе портландцемента и микрокремнезема, в состав которых введены минеральные добавки (зола-унос, молотый доменный гранулированный шлак или зола гидроудалений) и суперпластификатора, получены малоцементные бетоны высоких строительно-технических свойств из смесей пластичной и литой консистенции. Модуль упругости, призмная прочность, границы микротрещинообразования и ползучесть бетонов с микрокремнеземом не превышают значений, характерных для обычных бетонов соответствующей прочности.

Тепловлажностная обработка интенсифицирует твердение бетонов с микрокремнеземом; с повышением температуры изотермического прогрева прочностные характеристики возрастают. Применение МК в технологии бетона возможно в различных отпускных формах: в неуплотненном состоянии с насыпной плотностью  $150 \dots 200 \text{ кг/м}^3$ , в сухом уплотненном состоянии насыпной плотностью около  $500 \text{ кг/м}^3$ , в виде пасты – водной суспензии концентрацией  $50 \dots 60\%$ . Одной из целей совместного применения кремнезема и суперпластификатора – получение пластичных смесей высокой сохраняемости, что особенно важно при длительной транспортировке смесей и возведении монолитных конструкций, в том числе в условиях сухого жаркого климата при меньшем расходе микрокремнезема и суперпластификатора.