

## ПРИМЕНЕНИЕ РАСШИРЯЮЩИХ ДОБАВОК СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ТИПА ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ УСАДОЧНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ ВЫСОКОПРОЧНОГО БЕТОНА

Бетоны с высокими эксплуатационными свойствами или "High Performance Concrete" (HPC) – это бетоны, обладающие высокой или сверхвысокой прочностью, пониженной проницаемостью, высокой коррозионной стойкостью, т. е. характеристиками, сочетание которых, или преобладание одной из которых, предопределяет высокую эксплуатационную надежность конструкций зданий и сооружений [1].

Чаще всего понятие HPC ассоциируется с высокопрочным бетоном (ВБ). Но, на наш взгляд, знак тождества между ними оправдан, если доминирующей характеристикой, обеспечивающей эксплуатационную надежность конструкций, является только прочность при сжатии, а не длительные характеристики: долговечность и деформативность бетона. На практике это не так, поэтому важное значение в нашем представлении о HPC имеют не только высокая прочность, но и указанные выше длительные характеристики бетона, в частности усадка.

Термину ВБ в разное время соответствовал материал с разным уровнем прочности при сжатии ( $f'_c$ ): в 50-е годы –  $f'_c \geq 35$  МПа, в 60-е –  $f'_c \geq 40$  МПа, с конца 80-х и до сегодняшнего дня –  $f'_c = 55$  МПа и выше [2]. Понятно, что приведенные критерии классификации условны и зависят от уровня технологии бетона, тем не менее согласимся с предложением, что в настоящее время бетон с  $f'_c = 55..80$  МПа определяется как высокопрочный, а с  $f'_c > 80$  МПа – сверхвысокопрочный [3].

Получение таких бетонов, как правило, связано с использованием порглиццементного вяжущего (ПЦ), микрокремнезема (МК), золы-уноса (З-У), суперпластификаторов (СП) и плотных заполнителей. Возрастающее в последние годы производство этих бетонов связано с появлением на строительном рынке модификаторов серии «МБ» - композиционных материалов, содержащих МК, З-У, СП, позволяющих упростить технологию получения ВБ [4]. Массовое производство ВБ требует изучения длительных процессов, развивающихся в твердеющем бетоне, в частности, выдвигает проблему управления усадочными деформациями. Известно, что проблема отрицательного влияния усадочных деформаций на эксплуатационные свойства является одной из серьезных в технологии бетона. Для твердеющих на воздухе ВБ, также, как для обычных, характерна разница в прочностях на поверхности бетона и в массиве (ядре). На поверхности прочность, как правило, ниже, чем в ядре. Это связано с растягивающими напряжениями в поверхностном слое, вызванными обезвоживанием (высушиванием) материала, температурными явлениями, гидратационными процессами, которые и приводят к усадочным деформациям. До момента образования усадочных деформаций, растягивающие напряжения в поверхностном слое уравновешиваются самонапряжениями ядра (силами противоположного знака), способствуя изменению напряженного состояния материала во времени, что неизбежно отражается на прочности. Для конструкций с высоким модулем поверхности (отношением поверхности к объему) это сопряжено с малозаметным приростом или даже

снижением прочности бетона в позднем (более года) возрасте. По имеющимся данным [3], снижение прочности может достигать величины равной двукратной прочности бетона на осевое растяжение. Отметим, что для ВБ это соответствует 6..10 МПа. Таким образом, актуальным становится не только устранение негативных последствий усадки, но и предотвращение процессов, приводящих к усадочным деформациям ВБ.

Под усадкой принято понимать уменьшение объема бетона при отсутствии внешних нагрузок и постоянных температурно-влажностных условиях. Известны общие представления о природе усадочных деформаций в бетоне. Это пластическая усадка, усадка от карбонизации, влажностная и химическая усадка. Совокупность перечисленных составляет общую, или конечную усадку. За исключением усадки от карбонизации, она вызвана потерей воды бетоном, или является результатом связывания воды цементом в процессе гидратации. Для обычного бетона уровень конечной усадки порядка  $500 \cdot 10^{-6}$  [2, 8].

Рассмотрим значимость природы усадочных деформаций на величину конечной усадки высокопрочного бетона.

Усадка от карбонизации вызвана химическим взаимодействием разных продуктов гидратации цемента с  $\text{CO}_2$  воздуха. Этот вид усадки наблюдается на поверхности бетона, в частности, для обычного бетона на глубине 1-5 мм. Так как ВБ имеет значительно низкую газопроницаемость, чем обычный бетон, усадка от карбонизации должна распространяться на меньшую глубину от поверхности. Например, известно, что ВБ с  $\text{В/Ц} \leq 0,3$  через 7 месяцев испытаний имели глубину карбонизации равную нулю [2, 5]. Указанное обстоятельство позволяет не учитывать этот вид усадки для ВБ.

Пластическая усадка проявляется в уменьшении объема свежесушеного бетона до конца схватывания бетонной смеси. Для ВБ, содержащего в себе МК, З-У, которые повышают внутреннюю вязкость смеси и снижают водоотделение, как следствие, потенциал пластической усадки больше, что требует особенно тщательного ухода за свежесушенным бетоном. Однако, пластическая усадка может быть предотвращена при правильных процессах бетонирования, влажного ухода и т. п., поэтому далее не рассматривается.

Влажностная усадка связана с высушиванием бетона и развивается в течение нескольких месяцев. Под общей усадкой бетона многие специалисты на практике подразумевают именно влажностную усадку, что подчеркивает ее значимость. Для ВБ благоприятную роль играют низкое значение  $\text{В/Ц}$  и низкая проницаемость: низкое  $\text{В/Ц}$  означает меньшее количество свободной воды в бетоне и меньшее значение усадки от высушивания. Если предположить, что  $\text{В/Ц}$  так низко, что гидратация цемента полностью связывает свободную воду и, таким образом влажность во внутриспоровом пространстве бетона ниже 80 %, то практически не возникает влажностного дисбаланса между газовой средой бетона и окружающей средой, следовательно, высушивание может не происходить. Низкая проницаемость ВБ также приводит к тому, что высушивание происходит медленнее. По имеющимся данным уменьшение  $\text{В/Ц}$  от 0,41 до 0,33 снижает влажностную усадку на 54 % [2, 6]. В силу перечисленных

обстоятельств, влажностная усадка для ВБ менее значима, чем для обычного бетона. Тем более, что она может регулироваться и общепринятыми методами ухода за твердеющим бетоном.

Химическая усадка (иначе контракционная или гидратационная) является результатом связывания воды в процессе гидратации цемента. Так как этот вид усадки имеет место независимо от изменения влажности окружающей бетон среды, иногда ее называют самовысушиванием. Теоретически уровень контракционной усадки определяется степенью гидратации цемента. По имеющимся данным она увеличивается с повышением дозировки микрокремнезема. В частности при добавке МК 8 % от портландцемента контракционная усадка увеличивается на 40 % [6]. Это соответствует известным представлениям о влиянии МК и суперпластификаторов на степень гидратации портландцемента [9].

Так как обе указанные добавки являются сегодня обязательными компонентами ВБ, естественно ожидать повышения контракционной усадки, которая по некоторым данным у ВБ в 2–2,5 раза больше, чем у обычного бетона [10]. На основании этих рассуждений можно заключить, что одной из основных проблем в технологии высокопрочных бетонов сегодня является регулирование контракционной усадки.

Согласно современным представлениям контракция цемента включает в себя две составляющие: собственно химическую усадку (внешнюю контракцию), представляющую уменьшение внешнего геометрического объема твердеющей системы, и контракционную пористость [11–13]

$$K = V_k + P_k,$$

где  $K$  – полная контракция;  $V_k$  – внешнее уменьшение объема (химическая усадка);  $P_k$  – контракционная пористость.

Из результатов [11] следует, что при твердении портландцемента марок 400 и 500 с В/Ц = 0,3–0,42 объем контракционной пористости составляет 50..65 % общей контракции, а на долю изменения объема твердеющего цементного камня (внешнюю контракцию) приходится соответственно 35..50 %.

Авторами [14] предложено процессы химической усадки разделить на 2 стадии: пластическую и постпластическую. Под пластической стадией подразумевается период гидратации, в течение которого величины общей и внешней контракции одинаковы, при этом не образуется контракционная пористость, т. е. система деформируется без нарушения сплошности, «без разрывов». Усадочные деформации в этой стадии не приводят к трещинообразованию цементного камня. Величина деформаций в постпластической стадии предопределяет возможность появления трещин. С уменьшением величины В/Ц в пределах 0,22–0,28 существенно возрастает величина деформаций химической усадки в постпластической стадии.

Возможно уменьшение величины деформаций в постпластической стадии за счет увеличения периода деформирования в пластической стадии, например, посредством введения замедлителей схватывания цемента. Такой прием известен в технологии высокопрочных бетонов.

Эффективным методом предотвращения деформаций в постпластической стадии и компенсации внешней контракции является использование расширяющихся вяжущих, которые принципиально изменяют процесс развития деформаций химической усадки.

Перераспределение объемов внешней и внутренней контракции возможно путем изменения минералогического состава цемента и, прежде всего, за счет регулирования количества  $C_3A$ . Известно, что при гидратации трехкальциевого алюмината общая контракция в 2,6 раза больше в сравнении, например, с  $C_3S$ . Увеличение содержания  $C_3A$  в клинкере приводит не только к большей величине общей контракции, но и к повышенному объему внешней контракции.

Однако не всякое повышение содержания алюминатов кальция в цементе будет приводить к увеличению внешней контракции. Если одновременно с алюминатами кальция ввести в цемент повышенное количество гипса, например, путем использования сульфоалюминатной расширяющей добавки, то вместо гидроалюминатов будет образовываться трехсульфатная форма гидросульфоалюмината кальция – этtringит, а химическая контракция при этом снизится почти в 4 раза. Но не только это обстоятельство будет способствовать снижению объема внешней контракции. Твердение расширяющегося цемента (или портландцемента с расширяющей добавкой) будет сопровождаться двумя процессами, обуславливающими объемные изменения гидратированного цемента. С одной стороны это химическая контракция, как неотъемлемая часть процесса гидратации цемента, а с другой стороны – химическое расширение, как следствие образования этtringита. На определенном этапе эти процессы будут идти параллельно, что и будет причиной уменьшения внешней контракции, ее отсутствия или даже увеличения объема твердеющего цемента. Это означает, что путем использования сульфоалюминатных расширяющих добавок можно активно влиять на объемные изменения твердеющего цемента и бетонов на его основе.

Напрягающий цемент или портландцемент с расширяющей добавкой – является одним из способов получения вместо традиционной усадки эффекта расширения бетона и самонапряжения железобетона.

Исходными материалами для НЦ являются портландцемент или клинкер и расширяющий компонент, состоящий из вещества, содержащего алюминаты кальция, и гипса любой модификации.

Наибольшее распространение имеют расширяющиеся вяжущие сульфоалюминатного типа, эффект расширения которых основан на реакции образования этtringита ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ).

Как видно из формулы, этtringит содержит 4 компонента:  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SO_3$ , и  $H_2O$ . Реакция образования этtringита, сведенная к простейшему виду, выглядит следующим образом:  $3CaO + Al_2O_3 + 3SO_3 + 32H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ . Три компонента, кроме воды, могут поставляться различными участниками реакции. Эти вещества должны быть растворимы или, по крайней мере, немного растворимы, или образовывать и хорошо, и мало растворимые продукты реакции. Второе требование – это то, что жидкая фаза (раствор, образующийся в момент, когда вода затворения начинает взаимодействовать с исходными веществами) должна содержать  $CaO$ ,  $SO_3$  и  $Al_2O_3$  в концентрациях, достаточных для устойчивости этtringита. Это второе условие обеспечивается в рассматриваемых расширяющихся цементах до тех пор, пока  $SO_3$  поставляется в раствор в количествах, равных или превышающих растворимость этtringита.

Известь, в виде  $Ca(OH)_2$ , требуемая для химической реакции, получается в результате гидролиза алита, белита и гидратации своб.  $CaO$ . Сульфат кальция поставляется  $CaO$ , связанную с  $SO_3$ .  $Al_2O_3$  получается из  $CA$  и  $C_{12}A_7$  глиноземистого цемента,  $C_3A$  и  $C_4AF$  портландцемента. В качестве источников  $Al_2O_3$  используют также боксит, обожженный каолин, шлак и др.  $SO_3$  поставляется в виде гипса или ангидрита. Из вышесказанного следует, что для образования этtringита могут служить многие материалы, а выбор на практике сводится к сочетанию имеющихся материалов, с целью получения желаемой степени расширения в нужное время.

Этtringит начинает образовываться сразу после затворения и продолжает выкристаллизовываться в течение последующего водного выдерживания пока не исчерпаются запасы  $SO_3$  и  $Al_2O_3$ . Основная часть этtringита должна образоваться после достижения цементным камнем определенной прочно

Таблица – Составы и прочность мелкозернистых бетонов с различными соотношениями добавок.

№ состава	Состав бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>						В/Ц	В/Т	Прочность при сжатии $f'_c$ , МПа			
	Цемент	МБ	РД	Песок	Вода	СП			Прочность при растяжении $f'_{ct}$ , МПа			
									1 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.
1	613	184	–	1227	204	–	0,33	0,25	37,1	53,9	69,2	$\frac{84,9}{14,8}$
2	625	62,5	125	1250	208	–			32,0	58,3	65,8	$\frac{87,1}{12,9}$
3	607	91	91	1215	202	–			26,8	49,0	61,9	$\frac{78,4}{12,0}$
4	621	–	186	1242	207	5,6			15,7	23,4	54,7	$\frac{68,7}{11,6}$

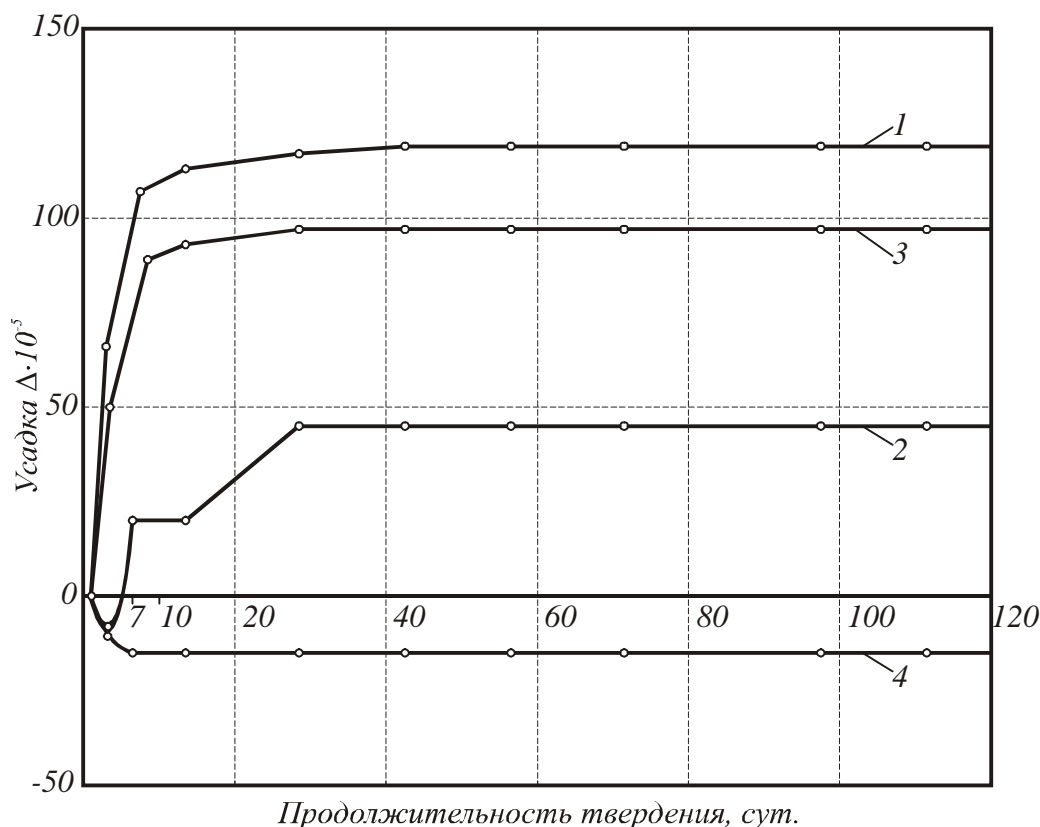


Рисунок – Развитие во времени деформаций усадки и расширения высокопрочного мелкозернистого бетона 1, 2, 3, 4 – составы бетонов согласно таблице.

сти. В противном случае, расширяющая сила будет израсходована в деформации пластичного или полупластичного бетона и не создает необходимого напряжения.

Величина расширения цементов не связана с количеством образующегося этtringита. Условия и характер кристаллизации этtringита различны в зависимости от состава жидкой фазы твердеющего цемента. Для получения значительного эффекта расширения необходимым условием является наличие насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , понижающего растворимость алюминатных материалов и обуславливающего локализованное выкристаллизовывание преимущественно тонкодисперсного этtringита на поверхности исходных зерен алюминатных материалов. Если кристаллизация этtringита происходит в условиях низких концентраций  $\text{CaO}$  в жидкой фазе твердеющего цемента, то в этом случае кристаллы этtringита выделяются из жидкой фазы во всем свободном реакционном объеме, т. е. наблюдается типичная кристалли-

зация «через раствор». Такой характер кристаллизации расширяющей фазы не вызывает значительных деформаций расширения, т. к. длинные игольчатые кристаллы этtringита заполняют поры и неплотности формирующейся структуры, способствуя ее уплотнению, благоприятно влияя на прочность бетона.

Выполненные нами ранее исследования деформативных характеристик мелкозернистых бетонов на напрягающем цементе с добавкой органо-минерального модификатора МБ–01 в количестве 10 % от массы цемента показали, что применение МБ приводит к снижению величины как свободных, так и связанных деформаций расширения примерно в 2 раза [15]. Очевидно, добавление  $\text{SiO}_2$  резко снизило концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  в жидкой фазе твердеющего вяжущего и изменило условия и характер кристаллизации этtringита. Это служит доказательством возможности направленно регулировать химическое расширение сульфоалюминатных цементов, а

также использование расширяющихся добавок для регулирования химической усадки в бетонах.

Для подтверждения возможности управления усадочными деформациями были изготовлены образцы из высокопрочного мелкозернистого бетона на основе портландцемента с добавкой модификатора МБ и расширяющейся добавкой, взятых в различных соотношениях, и измерены их деформации усадки согласно действующего ГОСТ. Испытания проводились в Лаборатории химических добавок НИИЖБ.

Для экспериментов были использованы материалы со следующими характеристиками:

- портландцемент ПЦ 500Д0 ОАО «Старый Оскол», соответствующий ГОСТ 10178;
- комплексный органо-минеральный модификатор МБ 10–50С, минеральная часть которого включает в себя смесь МК и 3-У в соотношении 50:50, а органическая представлена СП на основе натриевой соли поликонденсата  $\beta$ -нафталинсульфофосфорной кислоты и формальдегида и регулятором твердения (РТ – фосфоорганическим комплексом). Соотношение между минеральной и органической частью равняется 9:1. Производится предприятием МастерБетон;
- расширяющая добавка (РД) на основе глиноземистого цемента ЗАО «Пашийский металлургическо-цементный завод» и гипсового камня ОАО СП «ГИПС KNAUF». Соотношение глиноземистого цемента к гипсу равняется 60:40. Производится предприятием «Аркас»;
- песок с  $M_k = 2,2$ , соответствующий ГОСТ 8736.

Исследования деформаций усадки, определение прочностных показателей проводили на образцах-призмах  $40 \times 40 \times 160$  мм высокопрочного мелкозернистого бетона подвижностью (ОК) 18..20 см с водотвердым отношением 0,25, приготовленного по составам, в которых дозировка добавок составила (30МБ)%, (30РД)%, (10МБ + 20РД)%, (15МБ + 15РД) массы цемента (см. таблицу).

Анализируя прочностные показатели образцов, отметим, что все составы за 7 суток твердения имели прочность при сжатии 76..81 % от 28-суточной. Развитие деформаций усадки и расширения исследованных составов высокопрочных бетонов хорошо согласуются с кинетикой набора прочности (см. рисунок).

Учитывая то, что образцы хранились весь срок испытаний в камере нормального твердения (при средней температуре  $T = 18^\circ\text{C}$  и влажности  $RH = 95\%$ ), можно предположить, что в измеренной величине деформаций усадки основную долю составляла химическая контракция.

Представленные на рисунке кривые 1 и 4, соответствующие составам бетона с добавкой 30 % от массы цемента МБ (1) и РД (4), можно определить как традиционные, отражающие характер развития деформаций усадки в первом случае и расширения во втором.

Замена 15 % МБ в составе (1) расширяющей добавкой (кривая 3) позволила понизить величину усадочных деформаций бетона на 20 % не изменяя кинетики усадки. Увеличение доли РД до 20 % привело к тому, что на начальном этапе (до трех суток) имело место расширение вместо усадки, затем проявилась контракция на величину в 5 раз меньшую по сравнению с составом (1) и стабилизировалась на время с 7 до 14 суток. Дальнейшее развитие усадки привело к снижению конечной величины деформаций на 60 % относительно состава бетона без РД (кривая 2).

Полученные результаты подтвердили возможность регулирования при прочих равных условиях (неизменный химический состав исходного портландцемента, смеси одинаковой подвижности и др.) процесса химической усадки количеством вводимой расширяющей добавки.

## ВЫВОДЫ

1. Влажностная усадка для высокопрочного бетона менее значима, чем для обычного бетона в силу того, что основная часть усадочных деформаций связана с проявлением контракции. Регулирование химической усадки – основная проблема в технологии высокопрочных бетонов.
2. Применение расширяющих добавок сульфаталюминатного типа, эффект расширения которых основан на реакции образования этtringита, принципиально изменяет процессы развития деформаций химической усадки высокопрочного бетона и позволяет целенаправленно регулировать ее величину.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Каприелов С.С., Батраков В.Г., Шейнфельд А.В. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспективы// Бетон и железобетон, № 6, 1999.– с. 6–10.
2. Dilger W., Wang Ch. Shrinkage and Creep of High Performance Concrete – A Critical Review/ Adam Neville Symp. On Concrete Technology.– Las Vegas, 1995.– p.p. 59–79.
3. de Larrard F., Bostvironnois J-L. On the long-term strength losses of silica fume high-strength concretes/ Magazine of Concrete Research, 1991, 43, N 155, June.– p.p. 109–119.
4. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В. Высокопрочные бетоны с органо-минеральными модификаторами серии «МБ»// I-я Всероссийская конференция по проблемам бетона и железобетона, Москва, 2001, Труды.– с. 1019–1026.
5. Tanigawa Y. State-of-the-Art on High Strength Concrete in Japan/ Int. Workshop on the Production, Properties and Application of High Strength Concrete Using Superplasticizer.– Seoul, 1993.– p. 85.
6. Le Roy R., de Larrard F. Creep and Shrinkage of HPC: the LCPC Experience/ Journal Mater. for Civil Engineering ASCE, vol. 1, N 1, 1989.– p.p. 46–58.
7. ACI 363. State-of-the-Art Report on High Strength Concrete/ American Concrete Inst.– Detroit, 1992.
8. Neville A. Properties of Concrete/ Pitman Publishing Ltd., London, 1981.– p.p. 779.
9. Batrakov V., Kapriellov C., Sheinfeld A. Influence of Different Types of Silica Fume Having Various Silica Content on Microstructure and Properties of Concrete/ CANMET/ACI Int. Conf. Istanbul, 1992, May, p. V.II.– p.p.943–964.
10. Aguado A., Gettu R. Creep and Shrinkage of HPC/ 5-th Int. Symp. of Creep and Shrinkage of Concrete, E and FN Spon 1993, London Proceedings.– p.p. 481–492.
11. Панченко А.И. Обеспечение стойкости бетона к физическим воздействиям внешней среды путем управления собственными деформациями: Автореф. дисс. ... д.т.н.: Ростов на Дону, РГСУ, 1996 – 35 с.
12. Justenes H., Van Gemert A., Verboven F., Sellevold E.J. Total and external chemical shrinkage of low W/C ratio cement pastes/ Advances in Cement Research, 1996, N 8.– p.p. 121–125.
13. Несветаев Г.В., Тимонов С.А., Кардунян Г.С. Некоторые технологические аспекты высокопрочных бетонов/ Совершенствование железобетонных конструкций, оценка их состояния и усиление: Сб. матер. респ. научн.-техн. конф.– Мн.: УП «Технопринт», 2001.– с. 123–127.
14. Несветаев Г.В., Тимонов С.А. О механизме раннего железобетона в третьем тысячелетии: Матер. междунар. научн.-техн. конф./ РГСУ, Ростов на Дону, 2000.– с. 266–270.
15. Кардунян Г.С. Эффективность модифицирования напрягающих бетонов комплексной добавкой на основе микрокремнезема и суперпластификатора// Вестник БГТУ. Строительство и архитектура.– 2001.– № 1(7).– с. 83–86.