

УДК 666.972.167

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЯЖЕЛЫЕ БЕТОНЫ С ВЫСОКОЙ МОРОЗОСТОЙКОСТЬЮ

А.А. Курсанова, Д.В. Матвеев, Л.Я. Крамар

В статье рассмотрены особенности формирования структуры цементного камня и бетона стойкой к морозной агрессии. Установлено, что использование органоминеральных добавок, включающих оптимальное количество метаксаолина и модификатор структуры микрокремнезем, позволяет получить высокоэффективные быстротвердеющие бетоны с высокой морозостойкостью.

Ключевые слова: цементный камень, бетон, метаксаолин, микрокремнезем структура, морозостойкость.

Введение. На сегодняшний день самым востребованным строительным материалом остаются тяжелые бетоны, долговечность которых определяет качество строительной продукции. Для Уральского региона одной из определяющих характеристик долговечности бетона является морозостойкость.

Существует несколько теорий разрушения бетона под воздействием морозной агрессии. Согласно исследованиям Р. Коллинза и Т.С. Пауэрса разрушение бетона происходит под действием гидравлического давления воды при быстром охлаждении и роста кристаллов льда в макрокапиллярах за счет миграции незамерзшей жидкости из гелевых пор при медленном охлаждении [1]. В работах П.И. Горчакова и И.И. Лефанова разрушение бетона при морозной агрессии происходит в результате температурных деформаций [2, 3]. В исследованиях Б.Я. Трофимова показано, что создание слабозакристаллизованной структуры бетона, состоящей преимущественно из низкоосновных гидратных фаз, позволяет значительно повысить морозостойкость бетона [5].

Таким образом, при использовании заполнителей высокого качества морозостойкость бетона прежде всего определяется свойствами цементного камня. Повысить стойкость бетона к морозной агрессии возможно за счет ускорения гидратации цемента, создания более плотной «упаковки» бетона, вследствие снижения прежде всего его открытой и увеличения гелевой пористости и направленного формирования фазового состава цементного камня преимущественно из низкоосновных гидратных фаз. Добиться одновременной реализации всех требований возможно за счет введения специальных комплексных добавок.

Целью настоящего исследования является изучение эффективности применения комплексных добавок включающих метаксаолин на гидратацию цемента, структуру и свойства бетона в условиях циклического «замораживания-оттаивания».

Материалы и методы исследования

В исследованиях применяли цемент класса ЦЕМ I 42,5Н, кварцевый песок Мк 2,5 (ГОСТ 8736-93) и щебень фракции 5-20 мм (ГОСТ 8269.0-97). В качестве добавок использовали метакраолин (МТК) производства ЗАО «Пласт-Рифей», микрокремнезем (МК-85) г. Новокузнецк и суперпластификатор (СП-1) г. Новомосковск. Все добавки вводили в процентах от массы цемента (сверх 100 %). Влияние комплексных добавок на водонепроницаемость бетона оценивали по ГОСТ 12730.5-84; открытую пористость определяли по водопоглощению, ГОСТ 12730.3-78; прочность бетона по ГОСТ 10180-2012. Морозостойкость бетона определяли согласно ГОСТ 10060-2012 третьим ускоренным методом при многократном замораживании и оттаивании в 5 % растворе NaCl до -50 °С. Испытание проводили с применением адекватных математических моделей и их анализом, на поверенном оборудовании, с использованием необходимого количества образцов одной серии для обеспечения доверительной вероятности не менее 0,95. Влияние морозной агрессии на фазовый состав бетона оценивали с помощью дериватографического (ДТА) с использованием дериватографа системы Luxx STA 409 фирмы Netsch и рентенофазового (РФА) анализом с использованием дифрактометра ДРОН-3М, модернизированного приставкой PDWin.

Для оценки влияния комплексных добавок с метакраолином на морозостойкость бетона в соответствии с ГОСТ 30459-2008 были изготовлены образцы тяжелого бетона размером 10x10x10см, подвижность бетонной смеси ПЗ. Образцы бетона твердели и набирали прочность при температуре 20±5 °С, и относительной влажности 95±5 %. Состав тяжелого бетона приведен в таблице.

Таблица

Составы тяжелого бетона с комплексными добавками

№	Наименование	Материалы, норма расхода на 1 м ³						
		Цем I 42,5Н, кг	Песок, кг	Щебень, кг	МТК, кг	СП-1, кг	МК, кг	В/Ц
1	Бездобавочный состав	350	850	1150	-	-	-	0,40
2	5 %МТК+0,9 %СП-1	350	850	1150	17,5	-	-	0,40
3	3 %МТК+ 0,9 %СП-1	350	850	1150	10,5	3,15	-	0,40
4	3 %МТК+8 %МК+ 0,9 %СП-1	350	850	1150	10,5	3,15	17,5	0,40

Результаты исследований и обсуждение

Ранее авторами было установлено:

– влияние рассматриваемых комплексных добавок с метакраолином на ускорение гидратации основных клинкерных минералов цемента

[6Ошибка! Источник ссылки не найден.];

– применение добавки «5 % МТК+0,9 %СП-1» к 60 суткам твердения приводит к сбросу прочности бетона [4, 6, 7];

– применение комплексов включающих 3 % МТК, позволяет получить прочность бетона не менее 50 % от марочной на 2 сутки нормального твердения и не приводит к сбросам прочности [6, 7];

– рассматриваемые в работе комплексные добавки снижают открытую пористость бетона с 10 до 8–5 % и повышают марку по водонепроницаемости с W8 до W12–W20, в зависимости от вида и дозировок составляющих [7];

– комплексная добавка «5 % МТК+0,9 %СП-1» приводит к формированию высокоосновных гидросиликатов кальция (ГСК), типа С-S-H (II) фазы, метастабильных гидроалюминатных фаз типа C_4AH_{19} , которые в поздние сроки твердения подвержены перекристаллизации [6, 7];

– уменьшение в комплексе дозировки МТК до 3 % способствует формированию в цементном камне преимущественно стабильных гидроалюминатных фаз, в том числе кубической сингонии, типа C_3AH_6 [6, 7];

– введение в комплекс дополнительно 8 % МК приводит к формированию цементного камня в основном из низкоосновных ГСК типа С-S-H(I), стабильных гидроалюминатов кальция C_3AH_6 и гидрогранатов $3CaOAl_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot (6-2x)H_2O$ [6, 7].

Анализ данных по стойкости модифицированного бетона при циклических «замораживании и оттаивании» (далее ЦЗО) показал, что применение 5 % МТК не оказывает значительного влияния на морозостойкость бетона, повышая ее до F_1300 по сравнению с бездобавочным составом (F_1200). Это связано с повышением степени гидратации цемента и, как следствие, некоторым уплотнением бетона.

После испытаний на морозостойкость бетона без добавок на рентгенограммах было установлено снижение интенсивности пиков $Ca(OH)_2$ $d/n=4,93; 2,63; 1,93; 1,79; 1,69 \text{ \AA}$, что также подтверждается результатами ДТА и связано с процессами его выщелачивания, а также образованием в процессе перекристаллизации метамиктных рентгеноаморфных ГСК. Некоторое повышение содержания $Ca(OH)_2$ при дальнейшем замораживании связано с перекристаллизацией гидратных фаз цементного камня и значит с его разрушением (рис. 1).

Кроме этого, на стадии снятия образцов контрольного состава бетона с испытания была отмечена его карбонизация $CaCO_3$ $d/n = 3,02; 2,08; 1,91; 1,86 \text{ \AA}$ (рис. 2а), при этом структура цементного камня в бетоне рыхлая, на сколе просматриваются высокоосновные ГСК с отношением $C/S \geq 2,5$, включения портландита и формирующиеся в процессе перекристаллизации при ЦЗО низкоосновные ГСК с $C/S = 1,3-1,4$ (рис. 2б).

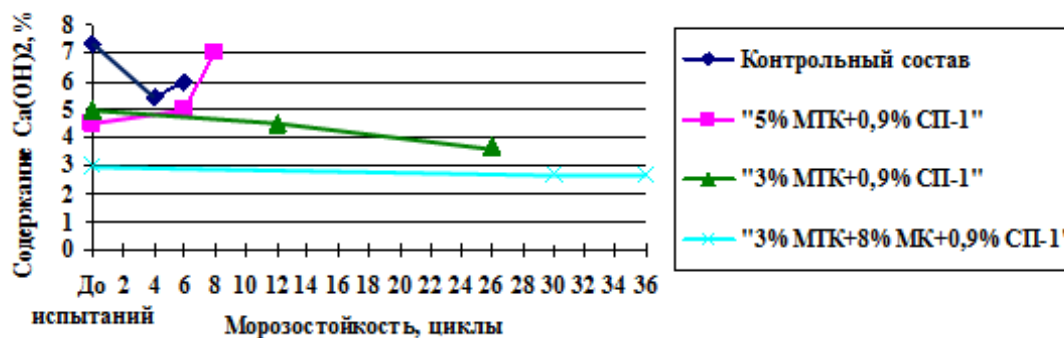
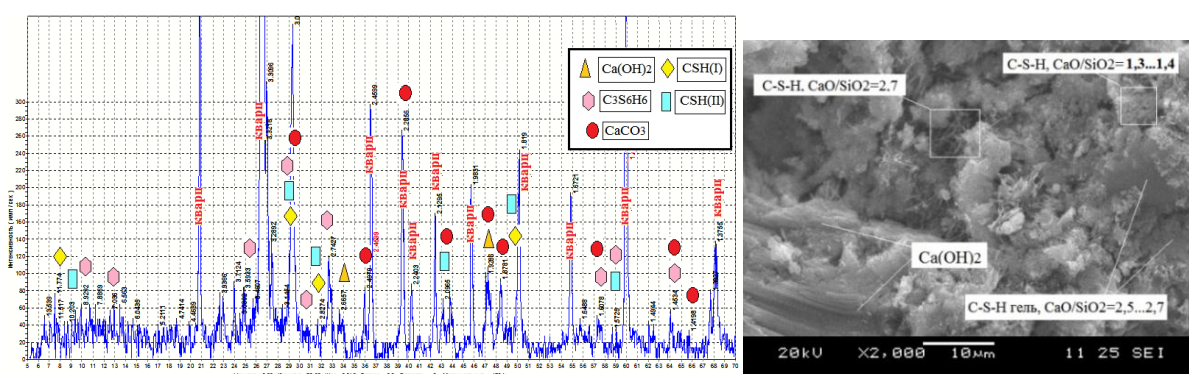


Рис. 1. Влияние разработанных комплексных добавок на содержание свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в структуре бетона при ЦЗО



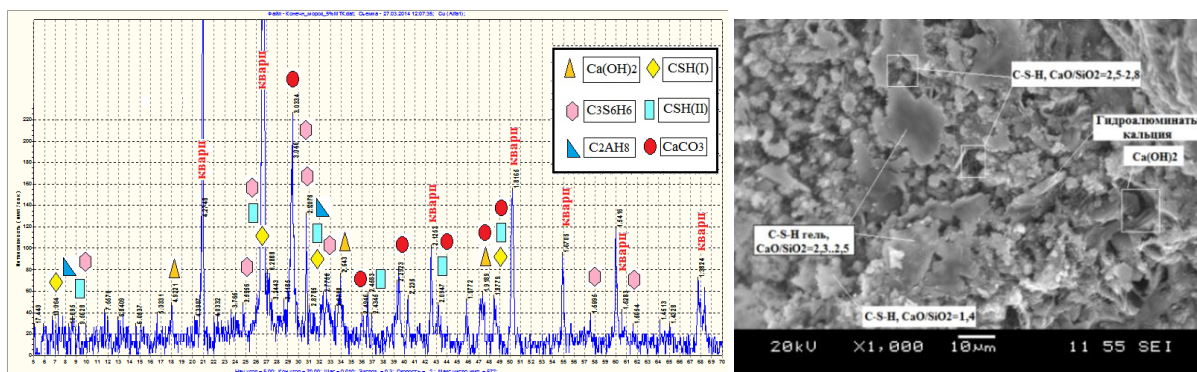
а) РФА цементного камня бетона

б) Микрофотография скола

Рис. 2. Фазовый состав и структура цементного камня бетона без добавок после снятия с испытания ЦЗО

Исследования влияния ЦЗО на стабильность цементного камня в бетоне с «5 % МПК+0,9 %СП-1» показали ускорение процессов перекристаллизации гидратных фаз и разрушение структуры. Увеличение в начальный период ЦЗО гидроксида кальция в цементном камне исследуемого бетона происходит вследствие дальнейшей гидратации цемента, а последующее увеличение гидроксида, отмеченное при снятии образцов с испытания, связано с распадом высокоосновных ГСК, что приводит к разрушению камня и карбонизации бетона (рис. 1, рис. 3а). На рентгенограммах почти исчезают отражения высокоосновных ГСК и ГАК. Структура камня имеет большое количество открытых пор, которые увеличиваются в размерах при термоциклировании (рис. 3б).

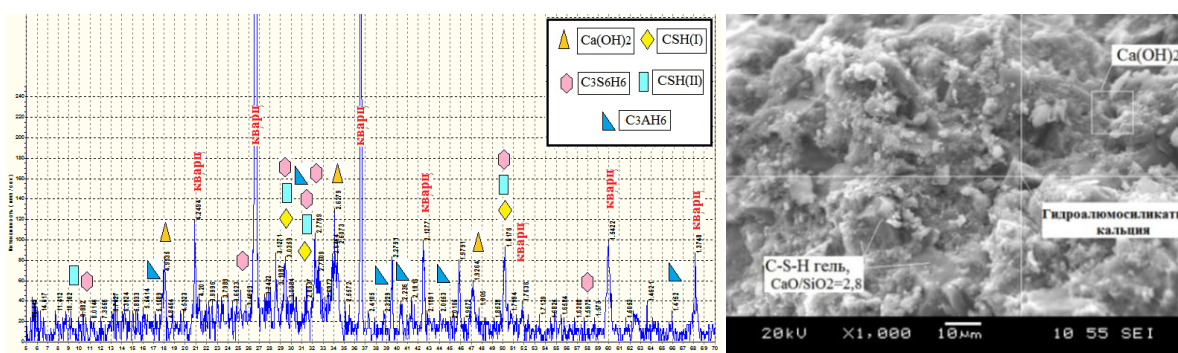
Применение комплекса «3 %МПК+0,9 %СП-1» приводит к плавному снижению содержания портландита и более медленному выщелачиванию его из цементного камня, по сравнению с составом без добавок. Это происходит за счет формирования большего количества стабильных гидроалюминатных фаз и более плотной структуры (рис. 1).



а) РФА цементного камня бетона б) Микрофотография скола

Рис. 3. Фазовый состав и структура цементного камня бетона с «5 % МТК+0,9 % СП-1» после снятия с испытания ЦЗО

На рентгенограммах и микрофотографиях после ЦЗО структура цементного камня бетона с комплексом представлена в основном ГСК с различной основностью ($C/S=1,5-2,8$) и стабильными ГАК (рис. 4а, б). Портландит встречается в небольших количествах, что подтверждают данные электронной микроскопии и ДТА.

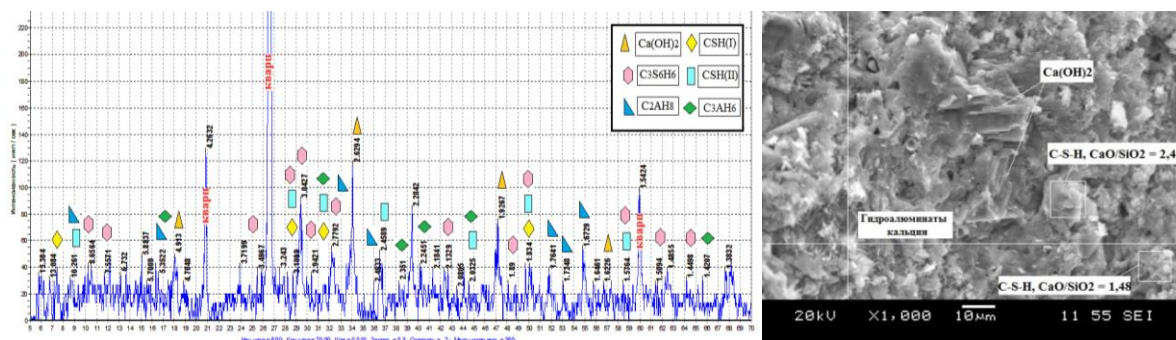


а) РФА цементного камня бетона б) Микрофотография скола

Рис. 4. Фазовый состав и структура цементного камня бетона с комплексом «3 % МТК+0,9 % СП-1» после снятия с испытания ЦЗО

Введение в комплекс дополнительно 8% МК позволяет на всех стадиях ЦЗО сохранять свободный гидроксид кальция практически на одном уровне за счет формирования самозащищающейся, менее проницаемой структуры бетона, представленной в основном стабильными низкоосновными гидратными соединениями типа C-S-H (I) фазы $d/n=12,5; 3,07; 2,8; 1,8 \text{ \AA}$, $C_3S_6H_6/n=8,8; 7,4; 3,56; 3,07; 3,05; 2,98; 2,77 \text{ \AA}$, а также гидроалюминатов C_2AH_8 и C_3AH_6 (рис. 1, 5а).

После испытаний морозостойкости бетона с комплексной добавкой «3 %МТК+8 %МК+0,9 %СП-1» структура камня остается достаточно плотной, преимущественно представлена ГСК с отношением $C/S = 1,3-1,5$ и равномерно распределенными включениями некоторого количества высокоосновных ГСК с $C/S = 2,7-2,9$ (рис. 5б).



а) РФА цементного камня бетона

б) Микрофотография скола

Рис. 5. Фазовый состав и структура цементного камня бетона с комплексом «3 %МТК+8 %МК+0,9 %СП-1» после снятия с испытания ЦЗО

Таким образом, все рассматриваемые комплексные добавки, включающие метаксаолин, микрокремнезем и суперпластификатор повышают морозостойкость бетона, за счет снижения открытой пористости и уплотнения камня и формирования его структуры преимущественно из низкоосновных гидросиликатных фаз и стабильных алюминатных.

Выводы

Введение 5 %МТК приводит к формированию структуры бетона преимущественно из высокоосновных ГСК и метастабильных гидроалюминатов кальция, которые подвержены перекристаллизации, что приведет к сбросам прочности бетона в поздний период твердения. Кроме этого перекристаллизация гидратных фаз приводит к образованию дополнительного порового пространства в структуре бетона и изменению рН жидкой фазы, что приводит к разрушению структуры цементного камня и снижению морозостойкости бетона.

Применение комплексных добавок включающих микрокремнезем с оптимальным количеством метаксаолина позволяет направленно формировать цементный камень бетона преимущественно из низкоосновных гидратных фаз и стабильных гидроалюминатов и гидрогранатов кальция, снизить выщелачивание гидроксида кальция и увеличить морозостойкость бетона до марки F₁1000.

Библиографический список

1. Бабушкин, В.И. Защита строительных конструкций от коррозии, старения и износа / В.И. Бабушкин. – Харьков: Изд-во Высшая школа при Харьковском университете, 1989. – 168 с.
2. Горчаков, Г.И. Зависимость морозостойкости бетонов от их структуры и температурных деформаций / Г.И. Горчаков, Л.А. Алимов, В.В. Воронин, А.В. Акимов // Бетон и железобетон. – 1972. – № 10. – С. 9–10.
3. Лифанов, И.И. Морозостойкость бетона и температурные деформации его компонентов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / И.И. Лифанов. – М.: МИСИ, 1977. – 40 с.
4. Кузнецова, Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы / Т.В. Кузнецова. – М.: Стройиздат, 1986. – 208 с.
5. Трофимов, Б.Я. Механизм «старения» гидратных фаз цементного камня при циклическом замораживании / Б.Я. Трофимов, Л.Я. Крамар // Популярное бетоноведение. – 2009. – № 3 (29). – С. 69–83.
6. Кирсанова, А.А. Особенности гидратации и твердения цементных бетонов с добавками-модификаторами, содержащими метаксаолин / А.А. Кирсанова, Ю.В. Ионов, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар // Цемент и его применение. – 2015. – № 2. – С. 130–135.
7. Kirsanova A.A., Kramar L.Y., Thiery V. The Effect of Additives Including Metakaolin on the Freeze Resistance of Concrete // Materials Engineering and Technologies for Production and Processing, pp. 263–269.

[К содержанию](#)