

М.А. Саницький, У.Д. Марущак, І.І. Кіракевич, Т.А. Мазурак
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра будівельного виробництва

ОСОБЛИВО ШВИДКОТВЕРДНУЧІ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ВИСОКОФУНКЦІОНАЛЬНИХ БЕТОНІВ

© Саницький М.А., Марущак У.Д., Кіракевич І.І., Мазурак Т.А., 2013

Наведено результати фізико-механічних випробувань особливо швидкотверднучих портландцементних композицій для високофункціональних бетонів. Вивчено особливості формування їх фазового складу і мікроструктури. Проведено дослідження будівельно-технічних властивостей високофункціональних бетонів на основі розроблених особливо швидкотверднучих портландцементних композицій.

Ключові слова: високофункціональні бетони, особливо швидкотверднучі портландцементні композиції, будівельно-технічні властивості.

In this paper the physical and mechanical testing results of rapid hardening Portland cement compositions for High Performance Concretes (HPC) are shown. The peculiarities of phase composition and microstructure of multicomponent Portland cement systems are studied. The building and technical properties of Rapid Hardening HPC based on designed Portland cement compositions are investigated.

Key words: High Performance Concretes, rapid hardening Portland cement compositions, building and technical properties.

Вступ

З врахуванням вимог зрівноваженого розвитку будівельної галузі у технології сучасного монолітного бетонування актуальною проблемою є одержання бетонів з високими технологічними і експлуатаційними властивостями, які окреслюють їх довговічність, за мінімальних енергетичних, матеріальних і трудових затрат. Враховуючи ці чинники, у будівництві складних інженерних споруд все ширше впроваджуються бетони нового покоління – високофункціональні (High Performance Concrete – HPC) та самоущільнювальні (Self-Compacting Concrete – SCC). При цьому актуальним з теоретичної і практичної точок зору є одержання високофункціональних бетонів зі швидким наростанням міцності, що забезпечує можливість раннього навантаження конструкцій, скорочення виробничого циклу, збільшення зворотності опалубки, прискорення зведення монолітних будівель і споруд, дає змогу підвищити ефективність та оптимізувати процес будівництва та зменшити кількість додаткових ремонтів.

Постановка проблеми

Узагальнення результатів досліджень в області технології монолітного бетонування свідчить, що прискорення тверднення бетону вимагає нового підходу до створення пластифікованої цементної матриці, основою якої є регулювання процесу структуроутворення, а також якнайповніше використання властивостей в'язучих. Одержання високофункціональних бетонів зі швидким наростанням міцності та покращеними будівельно-технічними характеристиками вимагає розроблення особливо швидкотверднучих портландцементних композицій “портландцемент – активні мінеральні добавки – мікронаповнювачі – суперпластифікатор – прискорювачі тверднення”, що дає змогу направлено керувати технологічними властивостями і кінетикою структуроутворення, інтенсифікувати початкові стадії тверднення та створити особливо щільну структуру бетону.

Аналіз останніх джерел і публікацій

На сучасному етапі завдяки поширеному використанню високодисперсних мінеральних додаткових цементуючих матеріалів та комплексних хімічних добавок нової генерації стала можливою еволюція бетонів від звичайних до високофункціональних та самоущільнювальних, пріоритетними вимогами до яких є покращені технологічні показники бетонної суміші, – рухливість, в'язкість, стійкість до розшаровуваності, нівелювання у густоармованих конструкціях [1–3]. Складність проектування високофункціонального бетону полягає у забезпеченні як високих технологічних властивостей бетонної суміші, так і необхідних експлуатаційних характеристик затверділого бетону [4]. До того ж бетони на основі традиційних високотехнологічних сумішей характеризуються підвищеним водо- та розчинівідділенням. Під час використання суперпластифікаторів на основі полікарбоксилатів проявляються негативні ефекти, спричинені сповільненням кінетики раннього структуроутворення цементних систем, зростанням усадкових деформацій бетону в результаті процесу „самообезводнення” („самовисихання”) та зниженням міцності у ранньому віці [5]. При цьому початковий модуль пружності високофункціонального бетону зменшується порівняно з показниками бетонів однакового класу, одержаних за традиційною технологією [6]. Самоущільнювальні бетони класу В40 одержано з використанням вапнякового мікронаповнювача, проте міцність таких бетонів через три доби не перевищує 50 % від марочної [7]. Високофункціональні бетони для зведення масивних конструкцій класу за міцністю на стиск В25, що характеризуються зниженим тепловиділенням та деформаційними напруженнями, не задовольняють вимоги щодо самоущільнення та швидкості тверднення [8].

Аналіз даних в області технології монолітного бетонування, а також відомих закономірностей формування структури штучного каменю з необхідними властивостями свідчить про доцільність розроблення особливо швидкотверднучих портландцементних композицій за допомогою поєднання комплексних хімічних добавок пластифікуючо-прискорювальної дії та раціонального підбору тонкодисперсних мінеральних добавок різних типів з реалізацією подальших ефектів: високої щільності упакування зерен цементуючої системи (фізична оптимізація); пуцоланової реакції під час використання активних мінеральних добавок (хімічна оптимізація); збільшення зчеплення між цементною матрицею та заповнювачем (оптимізація мезоструктури) для одержання високофункціональних бетонів з необхідними будівельно-технічними властивостями [9, 10].

Інноваційним підходом на шляху створення сучасних бетонів є нанонаука і нанотехнології, які створюють можливість регулювання структури гідратних фаз і процесів гідратації для формування цементуючої матриці з покращеними властивостями у контексті стратегії сталого розвитку. Введення рідкої добавки X-SEED 100 фірми BASF, що містить синтетичні кристало-гідрати силікату кальцію як затравочних нанокристалів (Crystal Speed Hardening), які ініціюють ріст кристалів не тільки на поверхні цементних зерен, але й між ними (у перенасиченому розчині), і зумовлюють прискорення реакції гідратації в'язучого, зокрема в умовах низьких та високих температур, зменшення усадження та підвищення довговічності композитів [11].

Одним із методів інтенсифікації тверднення високофункціонального бетону у ранній період є застосування добавок-прискорювачів тверднення, значний практичний інтерес серед яких являють високорозчинні солі натрію – тіосульфат та роданід [12]. Тому одержання високофункціональних бетонів з покращеними будівельно-технічними властивостями вимагає розроблення особливо швидкотверднучих композицій „портландцементний клінкер – регулятор термінів тужавіння – активні мінеральні добавки – мікронаповнювачі – суперпластифікатори – прискорювачі тверднення”, що дає змогу направлено керувати технологічністю та кінетикою структуроутворення, інтенсифікувати початкові стадії тверднення та створити особливо щільну структуру, одержати високі показники ранньої міцності затверділого бетону за економії витрат чистоклінкерного цементу, зменшити усадкові деформації.

Мета роботи – розробити особливо швидкотверднучі портландцементні композиції, оптимізацію їх складів, дослідити процеси структуроутворення та будівельно-технічних властивостей високофункціональних бетонів на їх основі.

Методи досліджень і матеріали

Для приготування особливо швидкотверднучих портландцементних композицій та високофункціональних бетонів на їх основі використовували ПЦ І-500-Н ПАТ “Івано-Франківськцемент”, вапняковий мікронаповнювач, комплексну мінеральну добавку на основі метакаоліну (МК), суперпластифікатор полікарбоксилатного типу (ПК) та прискорювачі тверднення (роданід та тіосульфат натрію – ТРН). Як дрібні заповнювачі до бетону додавали кварцовий пісок Ясинецького родовища з модулем крупності $M_k=1,32$ та пісок Жовківського родовища ($M_k=2,77$) як великий заповнювач – гранітний щебінь фракції 5–20 мм.

Текучість цементного тіста оцінювали за діаметром розпливання циліндра Суттарда (РЦ). Рухливість портландцементних композицій визначали за ДСТУ Б В.2.7-187:2009. Технологічні та будівельно-технічні властивості високофункціональних бетонів на основі особливо швидкотверднучих портландцементних композицій визначали за спеціальними методами оцінки якості, рекомендованими європейською комісією з самоущільнювального бетону (EFRAKC), чинних стандартів та загальноприйнятих методик. Вивчення особливостей процесу гідратації особливо швидкотверднучих портландцементних композицій проводили за допомогою рентгенофазового аналізу та растрової електронної мікроскопії.

Результати досліджень

Рухливість портландцементних композицій, що задовольняє вимоги щодо самоущільнення (РЦ >300 мм), досягається за рахунок збільшення дозування суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу до 1,5–2,0 мас.%. При цьому 20–25 % води переводиться зі стану адсорбційно зв'язаної у вільну, що спричиняє зниження граничної водоутримувальної здатності на 44 %, інтенсифікацію седиментаційних процесів (об'ємний коефіцієнт водовідділення підвищується на 36 %), сповільнення кінетики раннього структуроутворення (початок тужавіння відтягується на 3 год 40 хв, а кінець – на 6 год 20 хв), зростання деформацій усадження в 1,3 раза порівняно з каменем на основі ПЦ І-500 (НГТ=0,30).

Введення тонкодисперсних мінеральних добавок забезпечує оптимальний розподіл твердих частинок у системі, створює сприятливі умови для мінімізації внутрішнього тертя та збільшення рухливості за однакового водовмісту. Крім того, високодисперсні добавки відіграють роль жорстких стабілізаторів стосовно частинок портландцементу, що перешкоджає їх коагуляції та забезпечує стабілізаційний ефект. Так, об'ємний коефіцієнт водовідділення суперпластифікованої портландцементної композиції „ПЦ І-500 – комплексна мінеральна добавка на основі метакаоліну – вапняковий мікронаповнювач – суперпластифікатор – прискорювачі тверднення” становить 10,6 %, а портландцементу ПЦ І-500 – 25,8 % (ДСТУ Б В.2.7-186:2009). Водоутримувальна здатність розчинової суміші на основі портландцементної композиції (В/Ц=0,40; РК=200 мм) зростає від 89,9 до 98,6 % порівняно з сумішшю на основі ПЦ І-500 (В/Ц=0,40; РК=120 мм). Процеси раннього структуроутворення суперпластифікованої портландцементної композиції, що характеризується підвищеною рухливістю (В/Ц=0,30; РЦ=400 мм), прискорюються порівняно з рівнорухливою системою без добавок, що зумовлено структурно-топологічною функцією високодисперсних мінеральних добавок на стадії одержання однорідної реологічної матриці, переводом частини вільної води у адсорбційно зв'язану та активізацією процесів гідратації прискорювачами тверднення. Камінь на основі цієї системи через 28 діб характеризується зниженими деформаціями усадження (0,44 мм/м) та підвищеною міцністю (66,1 МПа) у повітряно-сухих умовах.

Для визначення оптимального співвідношення високодисперсних мінеральних добавок (вапнякового борошна та комплексної мінеральної добавки на основі метакаоліну) з метою одержання підвищеної рухливості та ранньої міцності портландцементних композицій виконані експериментальні дослідження відповідно до плану двофакторного трирівневого експерименту за сталої витрати суперпластифікатора (2,0 мас.%) та прискорювача тверднення (1,0 мас.%). За результатами випробувань отримані рівняння регресії та побудовані ізопараметричні діаграми (рис. 1), які дають змогу визначити оптимальне співвідношення тонкодисперсних мінеральних добавок, що забезпечує одержання суперпластифікованих портландцементних композицій (РК=270 мм) з високою ранньою ($R_{ct}^2=36,5$ МПа) та стандартною ($R_{ct}^{28}=70,7$ МПа) міцностями.

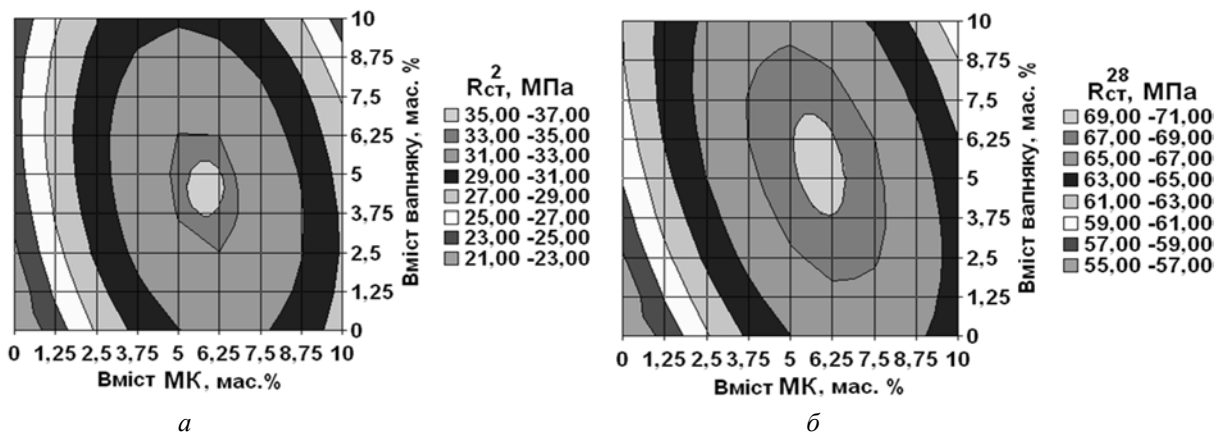


Рис. 1. Ізопараметричні діаграми зміни границі міцності на стиск портландцементних композицій через 2 (а) та 28 діб (б)

Портландцементна композиція „ПЦ І-500 – комплексна мінеральна добавка на основі МК – вапняковий мікронаповнювач – суперпластифікатор – прискорювачі тверднення” характеризується розпливом стандартного конуса $R_K=180$ мм (ДСТУ Б В.2.7-187:2009), що значно перевищує вимоги ДСТУ Б В.2.7-46:2010 щодо пластифікованих цементів і дає змогу зарахувати її до суперпластифікованих (технологічний ефект). При цьому досягається зростання в 1,4 раза ранньої міцності та приріст міцності на стиск через 28 діб тверднення на 12 %. За рахунок істотного водоредукуючого ефекту ($\Delta V/C=23,1\%$; $R_K=110$ мм) забезпечуються високі значення ранньої ($R_{ct}^2/R_{ct}^{28}=0,69$) та стандартної ($R_{ct}^{28}=72,5$ МПа) міцностей (технічний ефект). Під час випробування згідно з EN 196 ($V/C=0,50$) пластифікуючий ефект становить $\Delta R_K=81,8$ % із зростанням ранньої міцності в 1,4 раза; стандартна міцність цієї портландцементної композиції $R_{ct}^{28}=73,1$ МПа перевищує міцність ПЦ І-500 на 32 %. Розроблена суперпластифікована портландцементна композиція відповідає вимогам, що ставляться до особливо швидкотверднучих ($R_{ct}^2 > 45$ МПа) і високоміцних ($R_{ct}^{28} > 60$ МПа) в’язучих.

Тверднення особливо швидкотверднучих багатокomпонентних портландцементних композицій відбувається у результаті сумісного впливу процесів гідратації клінкерних мінералів і реакцій хімічної взаємодії гідратних новоутворень з мінеральними добавками у неклінкерній частині. Згідно з даними рентгенофазового аналізу ступінь гідратації алітової фази портландцементу ПЦ І-500-Н через одну добу становить 46 %, а особливо швидкотверднучої портландцементної композиції підвищується до 53 %, що приводить до збільшення кількості гідратних фаз, ущільнення цементного каменю та сприяє зростанню його міцності. Структуроутворювальна роль тонкодисперсного карбонатного мікронаповнювача у складі цементуючих систем зумовлена ефектом “дрібних порошоків” і хімічною взаємодією кальцію карбонату з продуктами гідратації алюмінатних фаз клінкеру з утворенням структурно-активних гексагональних AF_m -фаз, зокрема гідрокарбоалюмінату кальцію $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$, які внаслідок епітаксальних зрощень забезпечують добре внутрішнє зчеплення між складовими цементного каменю. У процесі тверднення особливо швидкотверднучої портландцементної композиції зменшується інтенсивність ліній $Ca(OH)_2$ в результаті його зв’язування мінеральними добавками, зокрема активними Al_2O_3 та SiO_2 метакаоліну і золи винесення, з утворенням вторинного етрингіту, гексагональних AF_m -фаз та гідросилікатів кальцію. Згідно з даними термогравіметричного аналізу розрахункове значення кількості $Ca(OH)_2$ у цементному камені без добавок через 28 діб гідратації становить 24,7 мас.%, а в камені на основі портландцементної композиції – 16,4 мас.%

Цементний камінь, модифікований добавкою ПК ($V/C=0,30$; $R_K=270$ мм), через 28 діб гідратації характеризується щільною мікроструктурою (рис. 2, а) з наявністю гексагональних кристалів портландиту розміром 10–20 мкм, що колюматують пори, проте з часом тверднення обмежує синтез міцності цементної матриці внаслідок досконалої спайності по площині (0001). Мікроструктура каменю на основі особливо швидкотверднучої портландцементної композиції (рис. 2, б) характеризується наявністю CSH-фаз, кристалів портландиту, AF_m - і AF_t -фаз, а також

мікронаповнювача – кальциту. Взаємодія активного оксиду алюмінію метаксаоліну з кальцієм гідроксидом та двоводним гіпсом у неклінкерній частині в'язучого за рахунок топохімічних реакцій призводить до утворення вторинного дрібнокристалічного еtringіту, що забезпечує ущільнення та приріст міцності портландцементної композиції. Значна частина гідратів кольматує пори цементного каменю, зумовлюючи формування дрібнодисперсної мікропористої структури зі зменшенням протяжності капілярів та відкритої пористості. Так, загальна пористість каменю на основі особливо швидкозатверднучої портландцементної композиції порівняно з каменем без добавок зменшується від 36,5 до 26,7 %, в тому числі відкрита – від 14,7 до 4,3 %.

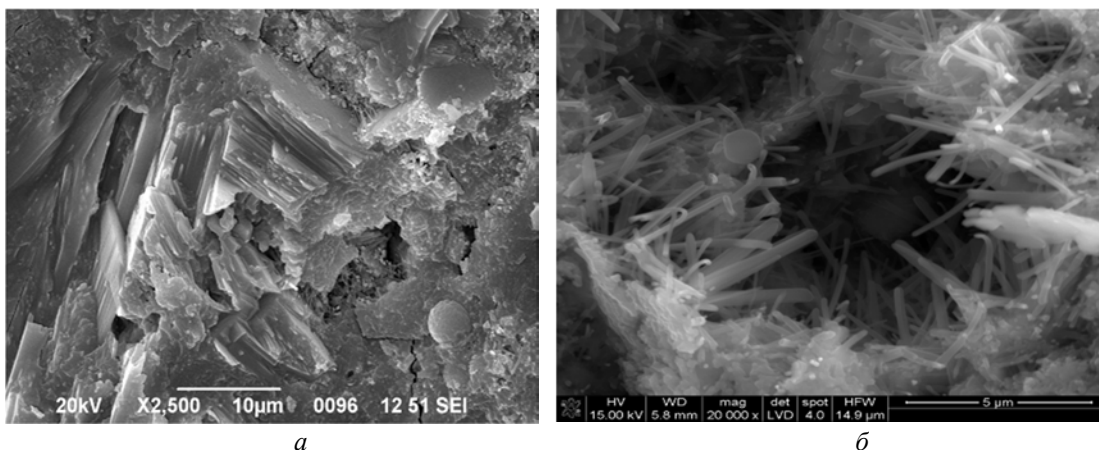


Рис. 2. Кристали портландиту у портландцементному камені з добавкою ПК (а) та вторинного еtringіту у міжпоровому просторі каменю на основі особливо швидкозатверднучої портландцементної композиції (б) через 28 діб тверднення

Для вивчення особливостей процесів гідратації у неклінкерній частині портландцементної композиції досліджено фізико-механічні властивості та фазовий склад модельної системи „СаО : МК = 1 : 1” (В/Т=1). Міцність каменю на основі модельної системи через 7 та 28 діб становить 5,0 і 8,8 МПа відповідно. Загальна пористість каменю на основі модельної системи через 7 та 28 діб зменшується від 73,4 до 67,2 %, при цьому відкрита – від 46,3 до 41,3 % відповідно. Дослідженнями фазового складу модельної системи встановлено, що процес утворення еtringіту та гексагональних гідроалюмінатів кальцію за взаємодії метаксаоліну, золи винесення і гіпсу як основних компонентів комплексної мінеральної добавки на основі МК з кальцієм гідроксидом є причиною підвищеної міцності та зменшення пористості каменю на основі особливо швидкозатверднучої портландцементної композиції. Згідно з даними термогравіметричного аналізу у гідратованій модельній системі кількість Са(ОН)₂ зменшується до 20,6 мас.% порівняно з вихідним значенням 33,0 мас.%, що свідчить про його активне зв'язування у гідратні новоутворення. Для мікроструктури каменю на основі модельної системи через сім діб характерна гетерогенність з наявністю значної кількості гексагональних пластинок гідроксиду та гідроалюмінатів кальцію, а також еtringіту. Через 28 діб тверднення спостерігається утворення дрібнокристалічного топохімічного еtringіту за рахунок взаємодії Са(ОН)₂ з компонентами комплексної мінеральної добавки на основі МК. Згідно з даними мікрозондового аналізу елементний склад продуктів гідратації модельної системи представлений Са, Si, Al, S, О, що підтверджує утворення гідросилікатів, гідроалюмінатів кальцію та еtringіту.

Експериментальними дослідженнями встановлено, що високофункціональні суміші (Ц:П:Щ=1:1,52:2,04; Ц=480 кг/м³) на основі розроблених портландцементних композицій характеризуються такими технологічними показниками: клас розпливу SF2 (діаметр розпливання конуса 660-730 мм), клас в'язкості VS2 (Т₅₀₀=5–8 с), клас здатності до проникнення PJ1 (ступінь блокування PJ=8–9 мм), клас стійкості до сегрегації SR1 (індекс сегрегації SR=10–15 %), об'єм втягнутого повітря – 1,1 %, збереженість рухливості протягом 3 год. Визначення здатності до самоущільнення за J-кільцевим методом показали задовільну можливість високофункціональних

бетонних сумішей долати перешкоди у вигляді близьковстановлених арматурних стрижнів без блокування. Міцність високофункціонального бетону на основі особливо швидкотверднучих портландцементних композицій через дві доби становить 54,4 МПа. Оцінкою питомої міцності згідно з ДСТУ Б В.2.7-176:2008 встановлено, що високофункціональні бетони характеризуються швидким наростанням міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,63$) та класом за міцністю на стиск В60-В65. Високофункціональні бетони на основі особливо швидкотверднучих портландцементних композицій характеризуються середньою густиною 2350–2430 кг/м³, водопоглинанням за масою 1,1–1,3 мас.%, підвищеною корозійною стійкістю ($KC_6=1,1$), водонепроникністю (W20), морозостійкістю (F400) та атмосферостійкістю. Модуль пружності високофункціонального бетону становить 52,0 ГПа, а коефіцієнт Пуассона дорівнює 0,17. Високофункціональні бетони характеризуються зниженими деформаціями усадження (0,12 мм/м через 28 діб тверднення у повітряно-сухих умовах).

Комплекс проведених досліджень дав змогу обґрунтувати можливість одержання особливо швидкотверднучих та високоміцних портландцементних композицій за допомогою системного поєднання мінеральних і комплексних хімічних добавок пластифікуючо-прискорювальної дії, встановити їх оптимальне співвідношення, що забезпечує направлене формування фазового складу цементного каменю, пояснити механізм утворення додаткової кількості гідросульфоалюмінату кальцію та структурно-активних AF_m -фаз для формування щільної мікроструктури цементного каменю підвищеної довговічності.

Висновок

Розроблено особливо швидкотверднучі портландцементні композиції „ПЦ І-500-Н – комплексна мінеральна добавка на основі метаксаоліну – вапняковий мікронаповнювач – суперпластифікатор – прискорювачі тверднення” та встановлено особливості процесів їх структуроутворення. Використання розроблених портландцементних композицій забезпечує одержання нерозшаровуваних високофункціональних сумішей, а бетони на їх основі характеризуються зниженою пористістю, швидким наростанням міцності ($R_{ct}^2/R_{ct}^{28}=0,63>0,50$), підвищеною марочною міцністю (клас В60) та водонепроникністю, морозостійкістю, корозійною стійкістю, атмосферостійкістю, тріщиностійкістю та покращеними деформативними властивостями.

1. Okamura H. Mix design for self-compacting concrete / H. Okamura, K. Ozawa // *Conc. Lib. of Japan Soc. of Civ. Eng.*, 1995. – No 6. – P. 107–120. 2. Colleparidi M. Innovative Concretes for Civil Engineering Structures: SCC, HPC and RPC // *New Technologies and Materials in Civil Engineering, Milan*, 2003. – P. 1–8. 3. Позняк О.Р. Сучасні високофункціональні бетони / О.Р. Позняк, М.А. Саницький // *Будівельні матеріали та вироби*, 2009. – № 3 (48). – С. 7–8. 4. Szwabowski J. *Technologia betonu samozageszczalnego* / J. Szwabowski, J. Golaszewski. Krakow: Stowarzyszenie Producentow Cementu, 2010. – 160 p. 5. Штарк Й. Цемент и известь / Й. Штарк, Б. Вухт; пер. с нем. – А. Тулаганова; под ред. П. Кривенко. – К., 2008. – 480 с. 6. Несветаев Г.В. О методологии оценки эффективности добавок для самоуплотняющихся бетонов // *Современные бетоны: Міжнар. наук.-практ. конф. – Запоріжжя*, 2008. – С. 111–118. 7. Пути создания самоуплотняющихся бетонов / С.В. Коваль, Д.М. Поляков, М. Ситарски, М. Циак // *Будівельні конструкції: міжвід. наук.-техн. зб. – К.: НДІБК*, 2009. – Вип. № 72. – С. 232–238. 8. Рунова Р.Ф. Залежність термічних напружень в масивах від термомеханічних характеристик бетонів на основі цементів різних типів / Р.Ф. Рунова, В.В. Троян, В.В. Товстоніс // *Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-техн. зб. – Вип. 35. – 2010. – С. 87–92*. 9. Bajorek G. The effect of cement / additive cooperation in Self compacting concrete // *10-th Scientific conference Rzeszow – Lviv – Kosice*, 2005. – P. 114–119. 10. Jasiczak J. *Betony ultrawysokowartosciowe. Wlasciwosci, technologie, zastosowania* / J. Jasiczak, A. Wdowska, T. Rudnicki. – Krakow: SPC, 2008. – 157 s. 11. Hajok D. Gdy liczy się jakość i szybkość wiązania / David Hajok // *Polski cement. Budownictwo, technologie, architektura. – 2011. – № 3 (55). – S. 42–43*. 12. Самоуцільнюючі бетони на основі модифікованих цементуючих систем / М.А. Саницький, О.Р. Позняк, У.Д. Марущак, І.І. Кіракевич // *Дни современного бетона: XI Междунар. науч.-практ. конф. – Запоріжжя*, 2010. – С. 103–108.