

**МИКРО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ В БЕТОНЕ***ГУРИНЕНКО Н. С., ГОЛОВАТАЯ Е. В.*Белорусский национальный технический университет  
Минск, Беларусь

В современном строительном производстве все большую значимость приобретают разработки, направленные на получение высокопрочного, особо плотного, повышенной долговечности бетона. Одним из способов получения такого материала является использование в его составе дополнительных компонентов и, в частности, микрокремнезема в активной (аморфной) форме в количестве 5–30 % от массы цемента [1, 2]. По классификации Ратинова-Розенберг [3] такие вещества относят к добавкам третьего класса (кристаллические затравки). Их эффективность известна (добавки-кренты) с 60-х годов XX века и в наибольшей мере реализуется в современных условиях при использовании микрокремнезема с удельной поверхностью  $S_{уд} \sim 3,0 \text{ м}^2/\text{г}$  [4–6]. Однако при этом существенно усложняется технология приготовления бетона, так как необходимо дополнительное техническое оснащение для введения такого количества твердофазного, не растворимого в воде вещества в состав замеса.

В этой связи представляется перспективной замена традиционного микрокремнезема на ультрадисперсный микрокремнезем (УДМК). Особенность и уникальность применения вещества УДМК, характеризующегося огромным потенциалом поверхности ультрадисперсных частиц ( $S_{уд} \sim 350 \text{ м}^2/\text{г}$ ), заключается в достижении (как это будет показано далее) положительного результата, выраженного равенством прочности на сжатие бетона на уровне 100–110 МПа при дозировке УДМК в пределах до 1 % от массы цемента, вместо 10% для микрокремнезема.

Оценка эффективности ультрадисперсного микрокремнезема в цементных бетонах практически отсутствует. Вместе с тем степень его дисперсности на один–два порядка выше, чем у «традиционного» микрокремнезема, и, можно ожидать, соответственно более высокой окажется эффективность в бетоне. Учитывая, что равномерному распределению вещества ультрадисперсного микрокремнезема

в объеме приготавливаемой бетонной смеси способствуют молекулы ПАВ пластифицирующих добавок [7], было необходимо исследовать эффективность их сочетания. Кроме того, в исследованиях исходили из известных данных [1, 2], что сочетание высококачественного пластификатора и ультракремнезема будет достаточным для получения бетона прочностью  $f_{ct,28} \geq 100$  МПа из малоподвижных смесей. Получение же бетона прочностью более 100 МПа из литых бетонных смесей (на принципах «самоуплотняющегося» бетона), который бы в высоком темпе набирал прочность в начальные сроки твердения, требует использования комплексных добавок, с дополнительным введением ускоряюще – уплотняющего компонента, обеспечивающего этот эффект. Основные результаты экспериментальной проверки изложенного представлены в материале настоящей статьи.

**Характеристики материалов для исследований.** В качестве вяжущего вещества в исследованиях использован портландцемент марки ПЦ 500 – по ГОСТ 10178, соответствующий классу СЕМ I 42,5 N по СТБ EN 197-1 (примерный минералогический состав:  $C_3S \sim 58,4\%$ ,  $C_2S \sim 18,9\%$ ,  $C_4AF \sim 13,3\%$ ;  $K_{нр} = 0,25$ , со сроками схватывания: начало – 2ч 10 мин, конец – 3 ч 50 мин.

Крупный заполнитель для бетона – щебень гранитный (Микашевичи) фракций: 5–10 и 5–20 мм, и щебень кубовидный фракций: 2–4; 4–6 мм, прочностью (по дробимости)  $\geq 110$  МПа, насыпной плотностью:  $\rho_0 \sim 1380$  кг/м<sup>3</sup> и 2410 кг/м<sup>3</sup>; плотностью зерен:  $\rho_3^0 \sim 2700$  кг/м<sup>3</sup>.

Мелкий заполнитель – природный (мытый) песок; с модулем крупности:  $M_k \sim 2,6–2,8$  доли ед.; насыпной плотностью:  $\rho_0 = 1550$  кг/м<sup>3</sup>, плотностью зерен  $\rho_3^0 \sim 2650$  кг/м<sup>3</sup>; соответствующий требованиям ГОСТ 8736–93.

Вода для затворения и последующего твердения бетона соответствующий требованиям СТБ 1114–98 и ГОСТ 23732–2011.

Сульфат натрия ( $Na_2SO_4$ ; СН) кристаллизационный, по ГОСТ 21458–75.

Сульфат алюминия ( $Al_2(SO_4)_3$ ; СА) по ГОСТ 12966–85.

«Стахемент 2000» – добавка I группы согласно СТБ 1112-98 (суперпластификатор с повышенным водоредуцирующим эффектом).

Микрокремнезем – с требованиями СТБ EN 197-1–2007 с содержанием аморфного диоксида кремния не менее 85 % по массе; потери при прокаливании не более 4,0 %; удельная поверхность (по методу БЭТ) ~ 15,0 м<sup>2</sup>/г (при использовании приборов типа «ПСХ»  $S_{уд}^{МК} \sim 3,0 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Ультрадисперсный микрокремнезем, соответствующий ТУ 2168-002-14344269-09 «Ковелос» (диоксид кремния осажденный) с характеристиками, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики ультрадисперсного микрокремнезема

Показатель	Фактически
Внешний вид и цвет	Белый рыхлый порошок
Запах	Не выражен
Массовая доля диоксида кремния (в сухом остатке), %	98
Массовая доля воды, %	6
Массовая доля растворимого Fe, %	0,1
Массовая доля сульфатов, %	1,8
Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	350
pH (5%-ная водная суспензия)	6,1
Насыпная плотность при 20 °С, г/л	55

Кинетика твердения и прочность мелкозернистого бетона с добавками. В табл. 2 приведены данные о влиянии комплекса добавок, включая ультрадисперсный микрокремнезем, на кинетику твердения и прочность на сжатие (на изгиб в статье не приводится) мелкозернистого (цементно – песчаного) тяжелого бетона на примере состава: Ц : П = 1 : 3 (расход цемента (ПЦ М500 Д0) – 400 кг), на образцах – балочках (40\*40\*160 мм), изготовленных вибрированием (здесь и далее) на стандартной лабораторной виброплощадке (А ~ 0,5 мм; f ~ 50 Гц).

Их анализ показывает следующее. Во всех вариантах дозировок и условий твердения образцов комплексные добавки обеспечили большой прирост прочности мелкозернистого бетона, чем монодобавка сульфата натрия, что подтверждает эффективность разнопланового воздействия на формирование структуры цементного камня и бетона ускоряющего компонента (СН) и уплотняющего их структуру сульфата алюминия (СА). При этом общий расход вещества комплексных добавок во всех случаях был меньше 1 % от массы

цемента, что подтверждает вывод о наличии и эффективности разнопланового воздействия компонентов комплексных добавок на процессы взаимодействия цемента с водой и формирование структуры бетона, приводящее к росту его плотности и прочности.

Таблица 2

Прочность на сжатие образцов мелкозернистого бетона в зависимости от сочетания введенных добавок и условий твердения

Вид добавки и количество в % от МЦ	В/Ц	Условия изготовления и	$R_{сж}$ , МПа	$R_{сж}$ , МПа	$R_{сж}$ ,	
			1 сутки	3 суток	МПа	%**
					28 суток	
Без добавки	0,5	НВУ	6,1	18,2	32,6	100
1%СН			8,9	20,5	36,1	111
1%СН+0,05%SiO <sub>2</sub>			9,2	22,8	39,2	120
0,5%СН+0,05%SiO <sub>2</sub>			6,9	19,3	38,0	117
0,5%СН+0,25%СА+0,05%SiO <sub>2</sub>			7,6	17,6	42,0	129
Без добавки		с нагревом до 30°С *	14,7	18,8	33,3	102
1%СН			20,1	22,1	36,4	112
1%СН+0,05%SiO <sub>2</sub>			23,1	25,3	38,6	118
Без добавки		с нагревом до 50°С *	16,8	18,9	32,2	99
0,5%СН			19,9	24,0	36,1	111
1%СН			22,7	23,4	36,4	112
1%СН+0,05%SiO <sub>2</sub>			24,8	26,9	38,1	117
0,5%СН+0,05%SiO <sub>2</sub>			21,3	24,2	37,8	116
0,5%СН+0,25%СА+0,05%SiO <sub>2</sub>			22,3	23,7	40,9	125
0,75%СН+0,25%СА+0,05%SiO <sub>2</sub>			24,4	25,3	39,6	121
1,5%Ст2000			2,0	29,6	43,0	132
1,5%Ст2000+1%SiO <sub>2</sub>	3,2	33,2	51,0	156		
1,5%Ст2000+0,25%СН+1%SiO <sub>2</sub>	3,7	37,2	64,4	198		
1,5%Ст2000++0,25%СН+0,25%СА+1%SiO <sub>2</sub>	4,4	40,8	72,0	221		

\* остывание в тепловом агрегате

\*\* в % от прочности образцов «без добавок» в возрасте 28 суток для нормально-влажностных условий твердения

В еще большей степени этот вывод подтверждается результатами испытаний образцов мелкозернистого бетона с комплексной полифункциональной добавкой, содержащей 1 % от массы цемента ультрадисперсного микрокремнезема: 1,5 % Ст2000 + 0,25 % СН + 0,25 % СА + 1 % SiO<sub>2</sub>, показавшими максимальный рост прочности за счет совокупности эффектов от снижения водосодержания бетона и каждого из ее компонентов, включая влияние на процессы гидратации и твердения цемента ультрадисперсного микрокремнезема УДМК.

**Кинетика твердения и прочность высокопрочного бетона с добавками.** Основной задачей, которая была решена в экспериментальных исследованиях с высокопрочным бетоном, явилась оценка эффективности замены микрокремнезема в его составе на ультрадисперсный микрокремнезем, при дозировке последнего в 10 раз меньше, но без снижения прочности бетона. Реализация такого решения позволяет существенно упростить технологию приготовления высокопрочного бетона, благодаря приему введения УДМК в виде седиментационно устойчивой дисперсии с водой затворения, либо в виде водного «раствора–суспензии» комплексной полифункциональной добавки.

Для исследований использовали номинальный состав № 1, приведенный в табл. 3 и обоснованный в источниках [1, 2], как обеспечивающий прочность бетона на сжатие в проектном возрасте:  $f_{cm,28} \sim 100\text{--}110$  МПа, при использовании «традиционного» микрокремнезема (МК–85 или УМК–85) в дозировке 10 % от МЦ и пластификатора I группы – «гиперпластификатора» Ст2000 (в виде раствора 35 % концентрации) в дозировке (1–2) % от массы цемента.

Образцы во всех случаях распалубливали через 21–22 часа от момента изготовления; одни серии испытывали в возрасте 24 ч и через указанные в таблице 5 периоды (1, 3, 7, 14, 28 и 90 суток) твердения в нормально - влажностных условиях; другие подвергали тепловой обработке, включавшей медленный нагрев бетона в формах до температуры ~ 30–35°C (при температуре среды в пропарочном бачке 40–45°C) за 2–2,5 ч и последующее термостатирование – выдерживание без подвода тепла в тепловом агрегате 21–22 ч от момента изготовления до распалубки, при первом испытании через 24 ч и последующим «дозревании» образцов до испытаний в нормально-влажностных условиях.

Составы бетона для исследований

№ состава	Расход компонентов, кг:						Хим. добавка, Ст 2000, % от МЦ*	(В/Ц)б	(В/Ц) <sup>обш.</sup> или (В/Ц+МК)б	ОК, см	
	Цемент	Песок	Кубовидный щебень крупностью мм		МК	УДМК					Вода
			2...4	4...6							
1	500	570	350	760	50	-	139	1,5**	0,278	0,25 3	6
2	500	570	350	760	-	5	141	1,5**	0,282	0,27 9	5

\* водный раствор Ср = 35 %-й концентрации;

\*\* в отдельных экспериментах с литыми бетонными смесями (не приведенными в статье) дозировка соответствовала 3 % раствора Ср = 35 % от массы цемента (т. е. ~ 1,05 % по сухому веществу).

Таблица 4

Прочность на сжатие образцов высокопрочного бетона в зависимости от состава и условий твердения

№ состава бетона по таблице 3	(В/Ц)б; марка по подвижности	Условия изготовления	Прочность на сжатие, МПа в возрасте				
			1 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.	90 сут.
1 (10%МК)	0,223; П1	НВУ	49,5	76,2	82,2	105,2	107,6
2 (1%УДК)	0,263; П1		47,7	76,1	82,1	101,7	105,0
1 (10%МК)	0,258; П2		41,7	77,2	87,2	107,0	108,7
2 (1%УДК)	0,282; П2		44,4	81,7	93,4	107,9	109,7
1 (10%МК)	0,258; П2	нагрев среды до t = 45°C	49,2	77,8	83,1	100,0	102,4
2 (1%УДМ)	0,282; П2		50,3	79,2	84,7	101,9	103,4

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о практическом равенстве прочности бетона в проектном (и более позднем) возрасте при использовании обоих вариантов аморфного микрокремнезема. Это же относится и к кинетике ее роста, т. е. к темпу твердения бетона. Существенно также то, что при меньшей на порядок дозировке УДМК (при соблюдении условия равноподвижности бетонных смесей и более высоком значении водоцементного отношения бетона с ним) «паритет» и темпа роста, и уровня его прочности сохраняется. Это свидетельствует о более высокой эффективности влияния вещества УДМК на процессы его взаимодействия с продуктами гидролиза–гидратации цемента, следствием которых является рост плотности структуры цементного камня, как основы прочности его и бетона в целом. Одновременно результаты экспериментов подтверждают возможность замены традиционного микрокремнезема, в дозировке 10 % от массы цемента, на ультракремнезем, в дозировке 1 % от МЦ, без снижения темпа твердения и уровня прочности высокопрочного бетона при твердении в нормально-влажностных условиях и с низкотемпературным нагревом во все сроки в период до 90 суток. С учетом того обстоятельства, что УДМК может быть введен в бетонную смесь на стадии ее приготовления в виде дисперсионной комплексной полифункциональной добавки, такая замена обеспечивает существенное упрощение технологии приготовления бетона, по сравнению с существующей технологией с использованием традиционного микрокремнезема.

**Заключение.** Экспериментально подтверждена (с позиции темпа роста и уровня прочности) эффективность введения в тяжелый конструкционный (мелкозернистый и высокопрочный с крупным заполнителем) бетон разновидности аморфного кремнезема – ультрадисперсного микрокремнезема, характеризующегося повышенной удельной поверхностью ( $S_{уд} \sim 350 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Подтверждена возможность замены в высокопрочном бетоне «традиционного» микрокремнезема на ультрадисперсный микрокремнезем с десятикратным уменьшением дозировки ( $\sim 1$  % от МЦ), при обеспечении равной прочности бетона, твердеющего в нормальных температурных условиях и с кратковременным разогревом до 30–40°C.

Показана возможность использования УДМК в составе комплексной полифункциональной добавки, исследования по разработке

которой с целью использования в литых бетонных смесях, включая высокопрочный бетон, завершаются и будут представлены в последующих публикациях.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батяновский, Э.И. Особенности технологии бетона прочностью 100–150 МПа с углеродными наноматериалами / Э.И. Батяновский, В.Д. Якимович, П.В. Рябчиков // *Строительная наука и техника*. – 2012. – № 2. – С. 59–67
2. Батяновский, Э.И. Особенности технологии высокопрочного бетона на отечественных материалах, включая наноуглеродные добавки / Э.И. Батяновский, В.Д. Якимович, П.В. Рябчиков // *Сборник научных трудов «Проблемы современного бетона и железобетона»*. Выпуск 3: в 2 т. – Минск, РУП «БелНИИС», 2011. – Т. 2. – С. 53–68.
3. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. *Добавки в бетон*. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.
4. Ma, J. Ultra High Performance Self Compacting Concrete/ j.Ma, j.Dietz // *LACER* № 7. 2002.
5. Вавржин Ф., Крмча Р. *Химические добавки в строительстве*. – М.: Стройиздат, 1964. – 288 с.
6. Чернышов Е.М. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерным и частицами кремнезема (вопросы теории и приложения)/ Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. № 5. – 2008. – С. 30–32.
7. Каприелов, С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов. // *Бетон и железобетон*. – 1995. – № 4. – С. 16–20.