

УДК 691.327

ЦЕМЕНТНИЙ БЕТОН З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ

HIGH EARLY STRENGTH CEMENT CONCRETE

Дворкін Л.Й., д.т.н., професор, ORCID: 0000-0001-8759-6318,
Житковський В.В., к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0003-1710-6082
(Національний університет водного господарства та природокористування,
м. Рівне)

Dvorkin L.J., doctor of technical sciences, professor, ORCID: 0000-0001-8759-6318, Zhitkovsky V.V., candidate of technical sciences, senior lecturer, ORCID: 0000-0003-1710-6082, (National University of Water Management Environmental Engineering, Rivne)

У статті проаналізовано шляхи отримання високоміцних бетонів з підвищеною міцністю у ранні терміни. Теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено вплив водоцементного відношення в бетоні, ступеня гідратації цементу на прискорення процесів структуроутворення у цементному камені та можливість реалізації цих шляхів за допомогою технологічних способів.

The article analyzes the ways of obtaining high-strength concrete with high strength in the early stages. The influence of water-cement ratio in concrete and the degree of cement hydration on the acceleration of structure formation processes in cement stone is theoretically substantiated and experimentally confirmed. By calculation, using the structural criterion substantiated by Powers, which characterizes the concentration of cement hydration products in the intergrain space, it was found that at extremely low values of W/C great opportunities to increase the strength of cement stone open with a relatively small increase in cement hydration. The results of research confirming the effect on the strength of cement stone at an early age of the fineness of cement grinding, as well as the reduction of W/C due to the use of superplasticizers with a high water-reducing effect. Experimental data show that an alternative way to increase the early strength in high-strength concrete by increasing the fineness of cement grinding is the integrated use of superplasticizers with hardening accelerators.

Ключові слова: водоцементне відношення, ступінь гідратації, суперпластифікатор, прискорювач твердіння, тонкість помелу, міцність

water-cement ratio, degree of hydration, superplasticizer, hardening accelerator, fineness of grinding, strength

Вступ. Для зведення споруд в найкоротші терміни при застосуванні цементів загально-будівельного призначення, актуальною є проблема забезпечення поряд з високою міцністю в марочному віці і достатньо високої ранньої міцності бетону (у віці до 1 доби). Для бетонів типу High Performance Concrete міцність у віці 2 доби коливається в межах 30...50 МПа [1, 2].

За останні десятиліття в технології як конструкційних, так і спеціальних бетонів все ширше застосовують високоміцні бетони нового покоління (High Performance Concrete – НРС) [3]. Ці бетони отримують на основі бетонних сумішей високої рухомості, що забезпечують високу міцність, як в проектному, так і в ранньому віці, та характеризується стабільністю об'єму, низькою стиранистю, високою непроникністю, хімічною стійкістю, морозостійкістю, бактерицидністю, фунгіцидністю і іншими характеристиками, які відповідають національним і міжнародним стандартам. В даний час активно впроваджується технологія різних різновидів НРС – самоущільнюючих бетонів (Self Compacted Concrete – SCC), реакційно-порошкових бетонів (Reactive Powder Concrete - RPC), високоміцних фібробетонів (High Performance Fiber Reinforced Concrete) і ін. Створення таких бетонів з комплексом унікальних властивостей стало можливим завдяки прогресивним технологічним рішенням і, в першу чергу, використанню сучасних органічних та мінеральних добавок, до складу яких входять суперпластифікатори, високоактивні мінеральні та інші добавки.

В даний час до високоміцних бетонів (High Strength Concrete) відносять, звичайно, бетони з міцністю при стиску в 28-добовому віці 70...150 МПа. Євростандарт EN206 передбачає можливість виготовлення і застосування бетонів включаючи клас С115. Завдяки, в першу чергу, застосуванню ефективних суперпластифікаторів і мікрокремнеземистих добавок, освоєна промислова технологія виробництва бетонів з міцністю, що знаходиться в зазначеному діапазоні, розроблені відповідні норми. Такі бетони все ширше застосовують для несучих конструкцій монолітних каркасів висотних будинків, мостів, морських платформ, віброгідропресованих труб. В лабораторних умовах отримані бетони міцністю до 200 МПа і вище [1].

Розвиток бетонознавства наприкінці ХХ на початку ХХІ ст. дозволив визначити основні шляхи отримання високоміцних швидкотверднучих бетонів. Їх можна розташувати в наступному порядку:

1. Застосування високоміцних швидкотверднучих цементів (ВШТЦ) та високоякісних заповнювачів;

2. Зниження V/C перш за все за рахунок введення в бетону суміш ефективних пластифікуючих добавок;

3. Регулювання процесів гідратації і структуроутворення бетону за рахунок комплексу ефективних технологічних рішень і в першу чергу високоактивних мінеральних добавок.

Метою проведених досліджень є теоретичне обґрунтування та експериментальне підтвердження можливості отримання високоміцних бетонів з підвищеною міцністю у ранні терміни шляхом реалізації вищезначених технологічних прийомів

Наукові результати та їх аналіз. Відповідно до розглянутих вище теоретичних уявлень забезпечення ранньої міцності бетону можливе при зниженні V/C до гранично можливих значень з одночасним підвищенням ступеня гідратації цементу. Міцність бетону на кондиційних заповнювачах пропорційна міцності цементного каменю. При однаковій міцності цементного каменю міцність бетону тим більша, чим більший модуль пружності крупного заповнювача і краще його зчеплення з цементним каменем. У тих випадках, коли міцність заповнювачів не менша міцності цементного каменю при достатньому зчепленні їх з цементним каменем, вона не здійснює суттєвого впливу на міцність бетону.

За Т. Пауерсом [4] міцність зразків цементного каменю при стиску $f_{ц.к.}$, що тверділи в нормальних умовах, відповідає рівнянню:

$$f_{ц.к.} = AX^n, \quad (1)$$

де A – константа, що характеризує міцність цементного гелю ($A \approx 240$ МПа);

n – коефіцієнт, обумовлений особливостями цементу ($n=2,6...3$);

X – структурний критерій, що розраховується за ф-лою (1.41).

$$X = \frac{K_g V_{п.ц} \alpha}{V_{п.ц} \alpha + V/C} \approx \frac{0,47\alpha}{0,319\alpha + V/C}, \quad (2)$$

де $K_g=2,09...2,2$ – коефіцієнт збільшення об'єму продуктів гідратації (гелю); $V_{п.ц}$ – питомий об'єм цементу ($V_{п.ц}=1/\rho_{ц}=0,319$ см³/г – величина зворотна густині цементу ($\rho_{ц}$); α – частина цементу, що пройшла гідратацію (ступінь гідратації).

Структурний критерій X обґрунтований Пауерсом [4] характеризує концентрацію продуктів гідратації цементу в просторі доступному для цих речовин.

Розрахункові значення міцності цементного каменю, обчислені за формулою Пауерса при різних значеннях V/C і α , наведені в табл. 1.

З них випливає, що при гранично низьких значеннях V/C великі можливості для збільшення міцності цементного каменю відкриваються вже при порівняно незначному збільшенні ступеня гідратації цементу

α . Наприклад, перехід від $\alpha=0,2$ до $\alpha=0,3$ при $V/C=0,2$ дозволяє довести міцність цементного каменю $f_{ц.к.}$ до 73,8 МПа, в той час як при $V/C=0,3$ розрахункові значення $f_{ц.к.}$ при $\alpha = 0,3$ складають лише 32,7 МПа, тобто більш ніж в 2 рази нижчі.

Про більш високий приріст міцності цементного каменю з низкими значеннями V/C при порівняно невеликому збільшенні ступеня гідратації свідчать відомі експериментальні дані [5]. Наприклад, відповідно до даних Ф. Лохера [6] при $V/C=0,2$ зі збільшенням α від 0,1 до 0,2 міцність цементного каменю при стиску зростає з 30 до 55 МПа, а вже при $V/C=0,3$ – лише з 15 до 25 МПа. Цей висновок має принципове значення для розробки технології високоміцних швидкотверднучих бетонів. При цьому слід мати на увазі, що розрахункова залежність виду (1), яка пов'язує міцність цементного каменю зі ступенем його гідратації при використанні цементів низької водопотреби, може давати суттєві відхилення від експериментальних даних. Відомо [7], зокрема, про невідповідність між порівняно низьким ступенем гідратації цементів низької водопотреби і їх високою міцністю, яка зумовлена складом і будовою гідратних новоутворень на основі цих в'язучих.

Таблиця 1

Вплив V/C і α на міцність цементного каменю

V/C	α	Міцність цементного каменю за формулою (1)	V/C	α	Міцність цементного каменю за формулою (1)
0,2	0,2	32,7	0,3	0,2	13,3
	0,3	73,8		0,3	32,7
	0,5	178,6		0,5	89,8
				0,7	160,1
0,25	0,2	20,1	0,35	0,2	9,3
	0,3	47,7		0,3	23,4
	0,5	124,0		0,5	67,3
				0,7	124,0

Збільшення ступеня гідратації цементу в ранні терміни твердіння при певному його хіміко-мінералогічному складі досягається комплексом відомих технологічних прийомів і, перш за все, збільшенням його питомої поверхні за рахунок збільшення під час помелу вмісту найбільш тонких частинок (менше 5...10 мкм), а також введенням добавок прискорювачів твердіння [8]. З опублікованих експериментальних даних [9] випливає, що збільшення тонкості помелу з 300 до 500 м²/кг, а також введення ряду добавок прискорювачів найбільш значно збільшує ступінь гідратації портландцементу в ранні терміни твердіння через 1...3 доби. Цей висновок пояснюється [8-10] утворенням, приблизно через 24 год. з моменту замішування, на зернах цементу щільних екрануючих оболонок з новоутворень, що гальмують подальший процес гідратації цементів. При цьому в цементному камені виникають, внаслідок кристалізаційного тиску, напруження, що сповільнюють ріст його міцності в наступні, за початковим періодом, терміни твердіння [10]. При підвищенні тонкості помелу цементу і

оптимальному вмісті гіпсу для кожного рівня дисперсності поряд зі ступенем гідrataції безперервно зростає і міцність цементу в 1...3 добовому віці, а до 28-добового віку вона збільшуються лише до певних меж за питомою поверхнею 410...520 м²/кг [9].

Вплив добавок-прискорювачів також є найбільш суттєвим в перші терміни твердіння цементного каменя до певного оптимального дозування [8]. Важливими умовами позитивного впливу підвищеної тонкості помелу цементу і добавок прискорювачів тверднення на міцність поряд з досягненням більш високого ступеня гідrataції і, як наслідок більш низької капілярної і загальної пористості є зменшення розміру пор і поліпшення структури цементного каменя, що твердіє [8-10]. Максимальний ступінь гідrataції, що практично наближається до одиниці при твердінні у воді можливий при значенні V/C цементного тіста не меншому 0,42. При $V/C < 0,42$ максимальне значення $\alpha = 2,38V/C$ [9-10].

Формули виду (1) дозволяють не тільки прогнозувати міцність цементного каменя залежно від V/C і α , але вирішувати і зворотні завдання знаходження зазначених параметрів при заданому значенні $f_{y,k}$. Вид формул і значення коефіцієнтів, що в них враховуються, можуть змінюватися залежно від особливостей складу цементу, його гранулометрії, умов твердіння, виду та вмісту добавок.

У табл. 2 наведені експериментальні дані щодо впливу на ранню міцність цементного каменя при низьких значеннях V/C зміни тонкості помелу та типу цементу. Застосовували портландцементи ПЦ І-500Н (ПАТ “Волинь-Цемент”) з розрахунковим мінералогічним складом клінкеру: C_3S – 68,4%, C_2S – 13,05%, C_3A – 7,05%, C_4AF – 11,5%. Вихідна питома поверхня цементу $S_{num} = 350$ м²/кг. Міцність цементу при стиску в умовах нормального твердіння через: 2 доби – 38,7 МПа, 7 діб – 41,1 МПа, 28 діб – 53,1 МПа. Для визначення показників міцності виготовляли зразки-кубики з цементного тіста, що тверділи в нормальних умовах 12 год, 1 добу, 7 і 28 діб.

Аналіз даних табл. 1.16, підтверджуючи розглянуті вище закономірності, показує можливість досягнення при $V/C = 0,2...0,25$ і питомої поверхні цементу ($S_{num} = 450$ м²/кг) досить високих значень міцності цементного каменя не тільки у віці 1 доби і більшому, але й при тривалості нормального твердіння вже 12 год.

Для зниження V/C , що дозволить максимально підвищити ранню міцність доцільно використовувати добавки з високою водоредуруючою здатністю. На даний час найбільшою водоредууючою здатністю у цементних системах характеризуються добавки полікарбонатного типу (Mapei Dynamon SR3, Melflux 2651F BASF), які дозволяють забезпечити і максимальне підвищення ранньої міцності [11].

Як альтернативу підвищення питомої поверхні цементу можна розглядати введення добавок прискорювачів твердіння. Відповідно до отриманих нами

даних [11] на тонкомеленому алітовому цементі і цементі з добавкою прискорювача твердіння при $V/C=0,2...0,3$ істотно відрізняється від традиційної і характеризується набором міцності на стиск через 12 год – до 50% і через 1добу – до 70% від 28 добової.

Таблиця 2

Вплив домелу цементу та його типу на ступінь гідратації і міцність цементного каменю

№ з/п	V/C	$S_{\text{шт}}$ цементу, м ² /кг	Ступінь гідратації (α) / міцність цементного каменю, МПа, через				
			години	добы			
			12	1	2	7	28
1	0,2	350	$\frac{0,19}{29,3}$	$\frac{0,28}{64,7}$	$\frac{0,33}{88,2}$	$\frac{0,36}{103,2}$	$\frac{0,41}{129,4}$
2	0,2	450	$\frac{0,31}{78,5}$	$\frac{0,39}{118,8}$	$\frac{0,41}{129,4}$	$\frac{0,45}{151}$	$\frac{0,47}{162}$
3	0,25	350	$\frac{0,22}{24,8}$	$\frac{0,3}{47,7}$	$\frac{0,35}{64,7}$	$\frac{0,4}{83,3}$	$\frac{0,46}{107,3}$
4	0,25	450	$\frac{0,35}{64,7}$	$\frac{0,41}{87,2}$	$\frac{0,46}{107,3}$	$\frac{0,51}{128,3}$	$\frac{0,55}{145,5}$
5	0,3	350	$\frac{0,23}{18,3}$	$\frac{0,34}{42,4}$	$\frac{0,41}{61,7}$	$\frac{0,49}{86,6}$	$\frac{0,58}{117}$
6	0,3	450	$\frac{0,37}{50,4}$	$\frac{0,45}{73,8}$	$\frac{0,55}{106,6}$	$\frac{0,61}{127,6}$	$\frac{0,65}{141,9}$

З метою вивчення впливу підвищення ступеня гідратації цементу за рахунок добавок-прискорювачів у високоміцних бетонах з низькими значеннями V/C на кінетику наростання міцності бетону було досліджено комплексний вплив суперпластифікатора полікарбосилатного типу (Melflux 2651F) з добавками-прискорювачами різних типів. В якості заповнювачів були використані кварцовий пісок з $M_{кр}=1,8$ і гранітний щебінь фракції 5...20 мм.

Введення в якості основної добавки суперпластифікатора полікарбосилатного типу Melflux дозволило отримати бетонну суміш з рухомістю 16..22 см при $V/C=0,25$. На 28-му добу міцність при стиску без використання додаткових добавок становила 102 МПа. На 12 годину твердіння бетон набрав 26...30 МПа, а на 1-шу добу – 52,6, що становить 30 і 50% від марочної, відповідно (табл. 3). Додатковий ефект на міцність на ранній стадії створюють добавки-прискорювачі. Введення у якості додаткових добавок марки “Релаксол” показує підвищення міцності уже з 12 год. твердіння: добавки Антифриз FSR, Антифриз FS – на 28...30% (до 55...58 МПа). Тенденції прискорення твердіння на 12 год. зберігаються і у наступні терміни раннього твердіння.

Таблиця 3

Результати дослідження комплексного впливу суперпластифікатора полікарбоксилатного типу з добавками прискорювачами різних типів

Вид додаткової добавки, вміст	В/Ц	OK, см	Міцність при стиску (МПа) у віці (діб)						
			12 год	1	2	7	28	90	180
Без добавок	0,48	15	7,2	16,6	23,2	35,5	50,2	57,2	58
Основна добавка Melflux (0,5%)									
-	0,25	20	43,6	52,6	76,8	96	102	109,5	110,8
Релаксол-Темп – 3, 1,5%		6	44,2	54,4	75,2	81,2	100,2	109,2	112
Релаксол-Антифриз FS, 1,5%		22	56,2	72,4	82,8	102,8	106,8	108,9	109,6
Релаксол-Антифриз FSR, 1,5%		22	58,4	74	87,2	103,6	107,4	111,4	113
НК, 1,5%		21	48,4	70	83	94,2	114,2	120,5	121,5

Максимальний ефект продемонстрували добавки Антифриз FSR, Антифриз FS. Високу міцність на ранній стадії також викликає введення добавки НК (Isomat).

На 28-му добу твердіння практично усі досліджені бетони показали підвищення міцності в середньому 6...9% (до 107...109 МПа), спадів міцності не спостерігалось. Максимальні значення міцності (114...115 МПа) були викликані додатковим впливом добавок Універсал ВМ та НК. Як свідчать отримані дані, тривале твердіння бетону при $V/C=0,25$ з різними видами хімічних добавок відбувалось з незначним наростанням міцності в межах 5...10%, внаслідок підвищеної швидкості гідратації у початковій строки. Спадів міцності ВШТБ, на можливість виникнення яких вказували деякі дослідники [12], помічено не було.

Висновок. Таким чином, проведені дослідження підтверджують наведені теоретичні обґрунтування, що в бетоні при низьких V/C (порядку 0,25...0,3), які забезпечуються використанням ефективних гіперпластифікаторів полікарбоксилатного типу (Melflux чи ін.) можна забезпечити суттєве наростання міцності у ранні терміни (12 год – 1 доба) за рахунок підвищення ступеню гідратації при домелі цементу або додаткового введення добавок прискорювачів твердіння.

1. P. C. Aitcin, "High-Performance Concrete," Taylor & Francis e-Library, 2004.
2. Kwan, A.H.K. (2003), "Development of High Performance Concrete for Hong Kong",

Materials Science and Technology in Engineering Conference.

3. Kostuch J. A. Walters G. V., Jones T. K. High performance concrete incorporating metakaolin – a review // Concrete 2000 Conference, University of Dundee. September 1993.

4. Пауэрс Т. Физическая структура портландцементного теста / Т. Пауэрс // Химия цементов: сб. тр. – М., 1969. – 300-319с.

Pauers T. Fizicheskaya struktura portlandtsementnogo testa / T. Pauers // Khimiya tsementov: sb. tr. – М., 1969. – 300-319s.

5. Дворкин Л. И. Оптимальное проектирование составов бетона. – Львов: Вища шк., 1981. – 160 с.

Dvorkin L. I. Optimal'noye proyektirovaniye sostavov betona. – L'vov: Vishcha shk., 1981. – 160 s.

6. Locher F. W. Cement principles of production and use. - Dusseldorf: Verlaq Bau+Technic УмбН, 2006. – 535 р.

7. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. – М., 1998. – 768 с.
Batrakov V. G. Modifitsirovannyye betony. Teoriya i praktika. – М., 1998. – 768 s.

8. Ратинов В. Б. Добавки в бетон / В. Б. Ратинов, Т. М. Розенберг – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.

Ratinov V. B. Dobavki v beton / V. B. Ratinov, T. M. Rozenberg – М.: Stroyizdat, 1989. – 188 s.

9. Кравченко И. В. Высокопрочные и особо-быстротвердеющие портландцементы /И. В. Кравченко, М. Т. Власова, Б. Э. Юдович – М.:Стройиздат, 1971.–233с.

Kravchenko I. V. Vysokoprochnyye i osobo-bystrotverdeyushchiye portlandtsementy /I. V. Kravchenko, M. T. Vlasova, B. E. Yudovich – М.:Stroyizdat, 1971.–233s.

10. Шейкин А. Е. Структура и свойства цементных бетонов / А. Е. Шейкин, Ю. В. Чеховский, М. И. Бруссер. М. : Стройиздат, 1979. – 344 с.

Sheykin A. Ye. Struktura i svoystva tsementnykh betonov / A. Ye. Sheykin, YU. V. Chekhovskiy, M. I. Brusser. M. : Stroyizdat, 1979. – 344 s.

11. Дворкин Л.И., Бабич Є.М., Житковський В.В., Бордюженко О.М., Кочкар'ов Д.В., Філіпчук С.В., Ковалик І.В., Ковальчук Т.В., Скрипник М. .М. Високоміцні швидкотверднучі бетони та фібробетони: монографія. - Рівне: НУВГП, 2017. - 331 с.

Dvorkin L.Y., Babich E.M., Zhitkovskiy V.V., Bordyuzhenko O.M., Kochkar'ov D.V., Filipchuk S.V., Kovalik I.V., Koval'chuk T.V., Skripnik M. .M. Visokomitsni shvidkotverdnuchi betoni ta fibrobetoni: monografiya. - Rivne: NUVGP, 2017. - 331 s.

12. Баженов Ю. М. Модифицированные высококачественные бетоны. Ю. М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашников. – М.: Ассоциация строительных вузов. – 2006. – 368 с

Bazhenov YU. M. Modifitsirovannyye vysokokachestvennyye betony. YU. M. Bazhenov, V. S. Dem'yanova, V. I. Kalashnikov. – М.: Assotsiatsiya stroitel'nykh vuzov. – 2006. – 368 s