

## ПРОЧНОСТЬ И СТОЙКОСТЬ БЕТОНОВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ СРОКАХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Добшиц Л.М.<sup>1</sup>, д.т.н., профессор, Кононова О.В.<sup>2</sup>, к.т.н., доцент

<sup>1</sup>Московский государственный университет путей сообщения  
(МИИТ), Россия

<sup>2</sup>Поволжский государственный технологический университет (ПГТУ),  
Йошкар-Ола, Россия

В настоящее время важнейшими задачами в области строительного материаловедения является повышение долговечности и стойкости конструкционных материалов, в частности, бетона и железобетона. Одним из путей повышения долговечности и стойкости этих материалов к действию внешних факторов является применение цементов с минеральными добавками различной природы и активности [1].

Наиболее часто в качестве минеральных добавок применяются доменный гранулированный шлак, зола-унос, опока, известняк, микрокремнезём.

Микрофотографии цементного камня с золой-унос, типичной активной минеральной добавкой, обнаруживают большой процент частиц золы в цементном камне после 6-летнего периода твердения и фрагменты зерен, представленные муллитом, в возрасте 20 лет [2]. Доменный гранулированный шлак способен к гидратации, но значительно медленнее клинкера. Наличие микродефектов в структуре шлака способствует более высокой его гидравлической активности, чем влияние совершенного стеклования. Так, поверхностные дефекты, обнаруженные методом экзэмиссии электронов, действуют как центры особой гидравлической активности. Если дисперсность шлака велика, например 600 м<sup>2</sup>/кг по Блейну, реакционная способность шлака мало зависит от его химического состава, то есть для любого шлака достаточно высока [3]. Анализ химических процессов твердения цементного камня с минеральными добавками показывает, что добавки длительное время (десятилетия) могут оставаться в цементном камне, по существу, выполняя функцию наполнителя с активной поверхностью. Таким образом, не только химическая активность цементов и минеральных добавок, но и их физические параметры, такие как дисперсность и плотность, оказывают влияние на формирование свойств цементного камня и бетона. Минеральные добавки обычно вводятся при совместном по-

моле с цементом, что затрудняет контроль удельной поверхности компонентов вяжущего. Минеральные добавки, обладая различной твердостью, при совместном помоле с цементным клинкером, как правило, имеют отличную от чистоклинкерного цемента дисперсность. В частности, чаще всего в шлакосодержащих цементах более крупные фракции представлены в основном зернами шлака. Соответственно, известняк, как более мягкая и быстрее размалываемая порода, представлен более тонкими в сравнении с чистоклинкерным цементом фракциями [1]. Поскольку процесс помола отличается высокой энергоемкостью, то с точки зрения экономичности цементов и долговечности цементного камня, важно установить, какой должна быть рациональная дисперсность компонентов вяжущего.

Известняк и кварц принято относить к добавкам наполнителям, не участвующим в реакциях гидратации цемента. Однако высокая площадь поверхности тонкодисперсного карбонатного наполнителя усиливает процессы его взаимодействия с цементным камнем. Высокая прочность сцепления цементного камня с гладкими поверхностями известняка обусловлена физико-химической и химической природой взаимодействия цементного камня с карбонатным наполнителем [4]. В частности установлено, что между алюминатами кальция цементного клинкера и карбонатными породами возможно химическое взаимодействие с образованием гидрокарбоалюмината кальция  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  [5].

Многочисленные исследования подтверждают также возможность повышения физико-химической активности поверхности кварцевого наполнителя при совместном домоле с цементом. Совместным домолом наполненного вяжущего в вибромельнице удастся получить равную прочность композиций при замене 50 % цемента кварцевым песком. Исследованиями Волженского А.В. и Попова Л.Н. установлено, что совместный домол цемента с кварцевым песком и последующая автоклавная обработка композиций позволяют снизить расход цемента в растворах и бетонах с расходом вяжущего, равным  $400 \text{ кг/м}^3$ , и получать высокопрочные бетоны (50...60 МПа) при расходе клинкерной составляющей в количестве  $175...200 \text{ кг/м}^3$ . За счет совместного домола цемента с кварцевым песком и автоклавной обработки удастся в 2 раза повысить прочность композитов в сравнении с образцами, содержащими чистоклинкерный цемент исходной дисперсности [6].

При повторном домоле цемента и кварцевого наполнителя дисперсность компонентов вяжущего значительно повышается и отмечается рост прочности цементного камня. Увеличение прочности цементного камня обусловлено повышением степени гидратации цемен-

та. Таким образом, экономии цемента способствует повышение степени гидратации при введении рационального количества минеральных добавок. Однако нет сопоставимых данных о влиянии повышения дисперсности компонентов наполненного цементного камня на его долговечность.

Сегодня, когда получает распространение технология самоуплотняющегося бетона (СУБ), многократно повышается ценность сведений о закономерностях структурообразования и долговечности цементного камня с минеральными наполнителями с учетом их дисперсности, которым в технологии СУБ отводится ведущая роль. С теоретической точки зрения представляют интерес исследование свойств цементного камня с кварцевым наполнителем, как с типичной инертной добавкой.

Исследовано влияние удельной поверхности цемента и наполнителя на свойства равноподвижных наполненных цементных паст при длительном твердении в непроточной воде. Цемент был получен помолом клинкера ЗАО «Ульяновскцемент» следующего минералогического состава:  $C_3S=59\%$ ,  $C_2S=16\%$ ,  $C_3A=8\%$ ,  $C_4AF=13$ . Удельная поверхность чистоклинкерного цемента варьировалась в пределах  $200\dots600\text{ м}^2/\text{кг}$ . Кварцевый наполнитель приготавливался отдельным помолом природного кварцевого песка содержащего  $98,1\%$  кварца. Удельная поверхность кварцевого наполнителя варьировалась в пределах  $100\dots900\text{ м}^2/\text{кг}$ . Результаты оценки зернового состава кварцевого наполнителя различной удельной поверхности  $S_{уд}$  полученные ситовым и седиментационным анализом приведены в таблице. 1.

При исследовании непластифицированных составов для повышения однородности относительно вязких паст было применено виброперемешивание наполненных цементных композиций. Из цемента и кварцевого наполнителя методом виброперемешивания в течение 6 мин при частоте вибрации 50 Гц и амплитуде 0,35 мм приготавливались цементные пасты с распылом 160...170 мм, 190...200 мм и 220...230 мм. Распыл паст определялся после 15 встряхиваний на лабораторном встряхивающем столике типа ЛВС. Распыл 160...170 мм соответствовал нормальной густоте цементного теста (НГЦТ) приготовленного из цемента с удельной поверхностью  $400\text{ м}^2/\text{кг}$ . Распыл 190...200 мм соответствовал консистенции (НГЦТ+3)%, а распыл 220-230 мм - был получен для В/Ц = (НГЦТ+6) %. Из полученных цементных паст по методике ГОСТ 310.4 виброуплотнением в течение 3 мин формовались образцы размером  $40\times40\times160$  мм. Образцы до испытания первые сутки хранились в камере нормального твердения, затем, после извлечения из форм в воде при температуре  $20\pm 2^\circ\text{C}$ .

Таблица 1 - Гранулометрический состав кварцевого наполнителя

№ п/п	S <sub>уд</sub> м <sup>2</sup> /кг	Частные остатки, масс. %, фракций размером, мм							
		0,63- 0,315	0,315- 0,14	0,14- 0,10	0,10- 0,05	0,05- 0,01	0,01- 0,005	0,005- 0,001	Менее 0,001
1	100	3,40	32,80	17,50	32,50	10,90	1,04	1,80	0,06
2	300	-	2,80	7,20	29,90	41,50	6,20	10,73	1,67
3	500	-	-	0,40	25,37	44,40	15,53	11,27	3,03
4	700	-	-	-	24,10	38,90	11,80	19,10	6,10
5	900	-	-	-	23,40	35,00	9,30	24,40	7,90

Результаты испытания на сжатие образцов на цементе с удельной поверхностью 600 м<sup>2</sup>/кг через 28 суток твердения приведены на рисунке 1.

Аналогичные исследования проведены на портландцементе с удельной поверхностью 200 и 400 м<sup>2</sup>/кг. Характер зависимости прочности паст от содержания воды, количества и дисперсности наполнителя для цемента с различной удельной поверхностью сохраняется, но количественные значения прочности аналогичных составов существенно отличаются. Повышение удельной поверхности цемента с 200 до 400 м<sup>2</sup>/кг привело к повышению прочности цементного камня без наполнителя в условиях равноподвижности на 27 %. При дальнейшем повышении удельной поверхности цемента с 400 до 600 м<sup>2</sup>/кг прирост прочности при сжатии цементного камня не превысил 5 %. Полученная закономерность распространяется и на составы, содержащие кварцевый наполнитель. Установлено понижение прочности при сжатии всех составов с увеличением распыла паст. На рисунке 1 приведено три группы кривых (1, 2, 3), соответствующих разной консистенции паст. Так, для паст на основе чистоклинкерного цемента с удельной поверхностью 200 м<sup>2</sup>/кг повышение распыла от 160...170 мм до 220...230 мм на ЛВС снижает прочность с 68, 0 до 56,8 МПа, то есть на 16 %. Для цемента с удельной поверхностью 400 и 600 м<sup>2</sup>/кг аналогичное увеличение подвижности привело к снижению прочности на 12 %. Таким образом, с точки зрения повышения прочности цементного камня, приготовленного виброперемешиванием, увеличение удельной поверхностью цементов более 400 м<sup>2</sup>/кг не целесообразно.

Общим для портландцементов различной дисперсности является также характер понижения прочности цементного камня с ростом степени наполнения цемента и с ростом удельной поверхности наполнителя. В частности, выявлен диапазон степени наполнения, в пределах которого прочность не снижается ни под влиянием степени наполнения, ни под влиянием роста удельной поверхности наполнителя. Этот

диапазон составляет практически 15 % для паст, соответствующих нормальной густоте. Он сужается до степени наполнения 7...10 % при расплыве паст, соответствующих (НГЦТ+6) %. При дальнейшем росте степени наполнения происходит снижение прочности наполненных цементных паст. Причем более высокие прочностные показатели обеспечивает применение полидисперсного наполнителя с меньшей удельной поверхностью ( $100 \text{ м}^2/\text{кг}$ ).

Наиболее значимое снижение прочности при сжатии наполненного цементного камня отмечается при увеличении удельной поверхности кварцевого наполнителя в диапазоне от 100 до  $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Так, при степени наполнения цементных паст 35 % для смесей с расплывом 160...170 мм рост удельной поверхности наполнителя со 100 до  $300 \text{ м}^2/\text{кг}$  привел к снижению прочности с 77,3 до 70,8 МПа, что составляет 8,5 %. Дальнейшее увеличение удельной поверхности кварцевого наполнителя с 300 до  $500 \text{ м}^2/\text{кг}$  снизило прочность с 70,9 до 70,0 МПа, что составляет около 1% и статистически не значимо.

Проведённые нами исследования влияния степени наполнения и удельной поверхности наполнителя на водопотребность наполненных цементных паст для цемента с удельной поверхностью  $600 \text{ м}^2/\text{кг}$  приведен на рисунке 2. Также получены графические зависимости водопотребности наполненных цементов на основе цемента с удельной поверхностью 200 и  $400 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Они показывают незначительное снижение водопотребности паст при понижении удельной поверхности цемента с 600 до  $400 \text{ м}^2/\text{кг}$  и более заметное понижение водопотребности при понижении удельной поверхности с 400 до  $200 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Принципиально отличаются графики зависимости водопотребности равноподвижных паст по показателям В/(Ц+Н) и В/Ц. Установлено, что с ростом степени наполнения влияние дисперсности кварцевого наполнителя на водопотребность нарастает. Влияние дисперсности наполнителя на рост водопотребности паст наиболее заметно проявляется при увеличении дисперсности наполнителя от 100 до  $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Повышение удельной поверхности наполнителя в диапазоне  $300...900 \text{ м}^2/\text{кг}$  мало изменяет водопотребность и прочность наполненных цементных паст. Водопотребность равноподвижных наполненных цементных паст по отношению к чистоклинкерному цементу (В/Ц) более тесно взаимосвязано с прочностью при сжатии составов, и объясняется снижением концентрации цементного клея.

С целью оценки долговечности нами исследовано влияние дисперсности и количественного соотношения компонентов смешанного вяжущего на формирование прочностных характеристик наполненного

цементного камня в течение длительного периода времени при хранении в непроточной воде.

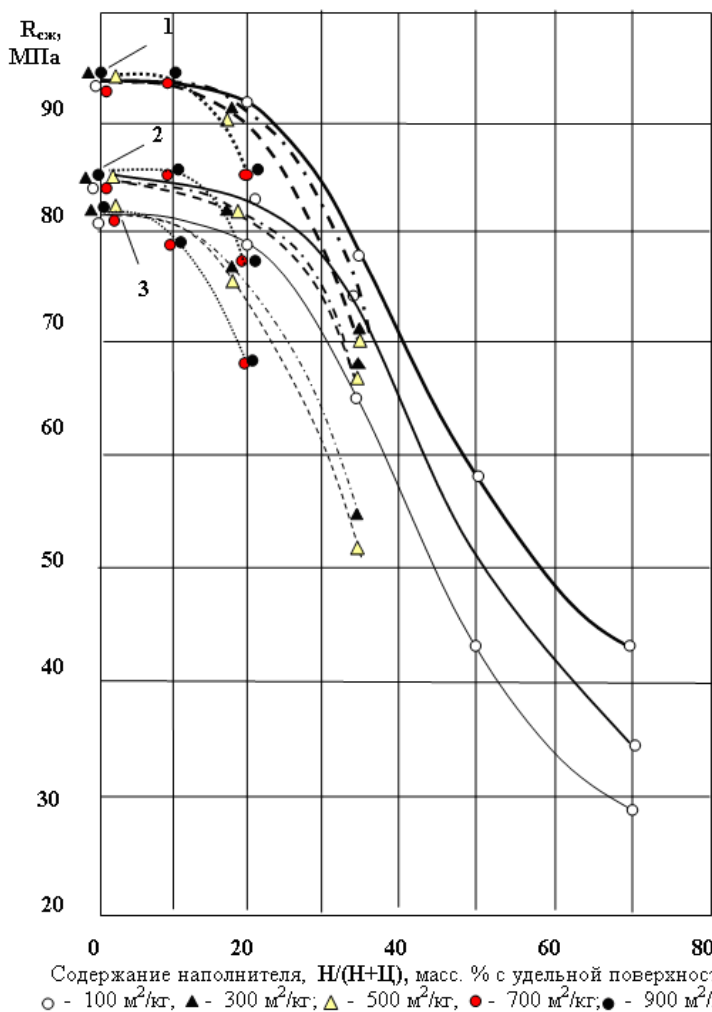


Рисунок 1 - Формирование прочности при сжатии равноподвижных цементных паст на цементе с удельной поверхностью 600 м<sup>2</sup>/кг и полидисперсном кварцевом наполнителе в координатах: Содержание наполнителя, % / Предел прочности при сжатии  $R_{сж}$ , МПа. Расплав паст на встряхивающем столике: 1 – 160...170 мм, 2 – 190...200 мм, 3 – 220...230 мм.

Через 24 года хранения в воде при температуре  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  прочность при сжатии всех образцов в сравнении с 28-суточной значительно возросла. Установлено, что наибольшую прочность при сжатии имеют образцы с удельной поверхностью клинкерной части  $600 \text{ м}^2/\text{кг}$ , содержащие 10...20 % кварцевого наполнителя с удельной поверхностью  $900 \text{ м}^2/\text{кг}$  и имеющие консистенцию (НГ+3) %. При этом образцы из чистоклинкерного вяжущего и из наполненного вяжущего, содержащие кварцевый наполнитель с удельной поверхностью  $900 \text{ м}^2/\text{кг}$ , увеличили прочность при сжатии, проявили тенденцию к снижению и к полной потере прочности при изгибе. На рисунке 3 приведены данные мониторинга прочности цементного камня при изгибе во времени.

Визуальное обследование состояния образцов 1, 4, 5 (рис. 3) позволило выявить развитие сети трещин как на поверхности, так и в объеме (рис. 4, б, в). На образцах, изготовленных из цемента с удельной поверхностью  $200 \dots 400 \text{ м}^2/\text{кг}$  и кварцевого наполнителя с удельной поверхностью  $100 \text{ м}^2/\text{кг}$  опасные трещины не обнаружены (рис.4,а), а их прочность через 24 года твердения возросла как при сжатии, так и при изгибе.

Исследование микроструктуры цементного камня из портландцемента с удельной поверхностью  $600 \text{ м}^2/\text{кг}$  методом электронной микроскопии выявили высокую степень закристаллизованности пор кальцитом (рис.5а). По данным рентгеноструктурного анализа доля кальция достигает 28 %. Исследование макроструктуры показало, что поверхности разрушения при испытании на изгиб проходят через наиболее ослабленные сечения, вскрывая внутренние поры (рисунок 5 б).

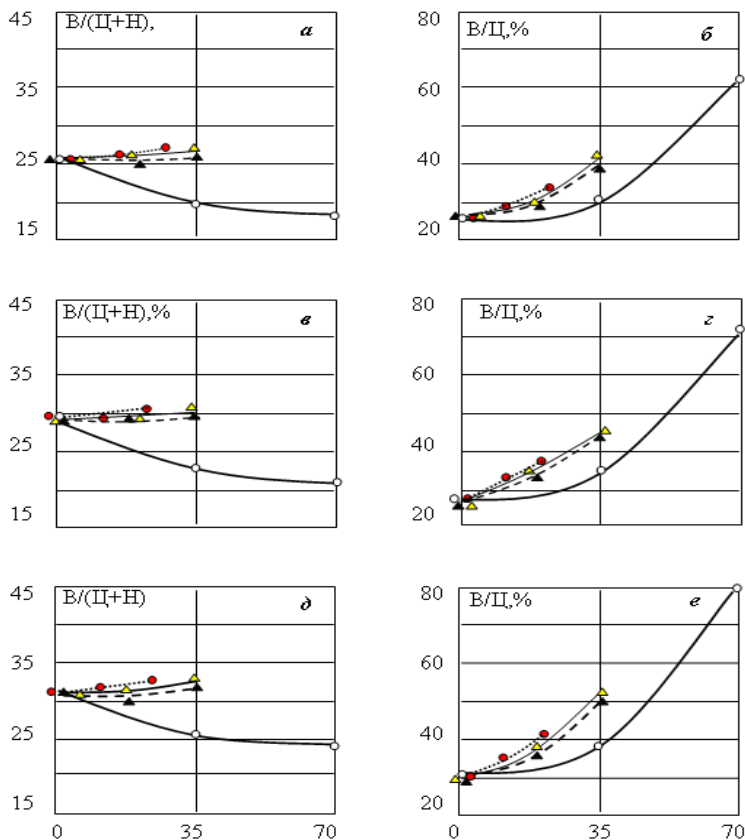
Характер водопоглощения образцов показал, что вода проникает только в поверхностный слой образцов, а также в глубокие трещины, берущие свое начало на поверхности. Вследствие случайного характера повреждения образцов глубокими трещинами, их водопоглощение варьируется в широких пределах – от 0,92 до 7,06%. Глубокие трещины выявлены у образцов содержащих высокодисперсные компоненты чистоклинкерного и наполненного вяжущего. Судя по водопоглощению, поверхностные микротрещины присущи всем образцам цементного камня.

### ***Выводы***

В результате выполненных исследований установлено:

1. Формированию наиболее долговечного цементного камня, в котором деформации локализованы в поверхностных слоях, способствует сочетание в цементном камне цемента с дисперсностью  $200 \dots 400 \text{ м}^2/\text{кг}$

и наполнителя с дисперсностью не более  $100 \text{ м}^2/\text{кг}$ . При таком сочетании дисперсности компонентов смешанного вяжущего в образцах длительное время нарастает и сохраняется высокая прочность как при сжатии, так и при изгибе.



Степень наполнения цементных паст,  $H/(Ц+H), \%$  кварцевым наполнителем с удельной поверхностью:  $\circ$  -  $100 \text{ м}^2/\text{кг}$ ,  $\blacktriangle$  -  $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ ,  $\blacktriangle$  -  $500 \text{ м}^2/\text{кг}$ ,  $\bullet$  -  $900 \text{ м}^2/\text{кг}$

Рисунок 2 - Водопотребность равноподвижных наполненных цементных паст, приготовленных на цементе с удельной поверхностью  $600 \text{ м}^2/\text{кг}$ , в зависимости от степени наполнения  $H/Ц$  и  $H/(Ц+H)$ , % и удельной поверхности наполнителя. Распыл цементных паст на встряхивающем столике: а, б – 160...170 мм, в, г - 190...200 мм д, е – 220...230 мм.



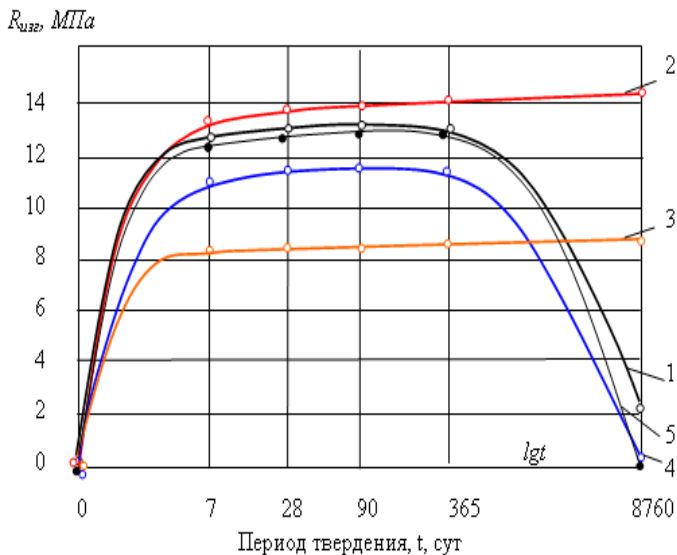


Рисунок 3 - Изменение предела прочности при изгибе  $R_{изг}$  цементных паст на цементе с удельной поверхностью  $600 \text{ м}^2/\text{кг}$  и кварцевом наполнителе с удельной поверхностью  $S_{уд.н} 100 \dots 900 \text{ м}^2/\text{кг}$  при степени наполнения: 1 - 0 %; 2 - 35%,  $S_{уд.н} = 100 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; 3 - 70 %,  $S_{уд.н} = 100 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; 4 - 35 %,  $S_{уд.н} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; 5 - 20 %,  $S_{уд.н} = 900 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

2. Исследования микроструктуры цементного камня с удельной поверхностью  $200 \dots 600 \text{ м}^2/\text{кг}$  в возрасте 24 лет хранения в непроточной воде выявили существенные изменения в его составе, в частности высокую степень закристаллизованности пор кальцитом. Увеличение доли кристаллической фазы повышает хрупкость цементного камня. Исследования макроструктуры цементного камня с тонкодисперсным кварцевым наполнителем показывают, что поверхности разрушения проходят через наиболее ослабленные сечения, вскрывая внутренние поры.

3. Установлено, что, используя цементы, с минеральными наполнителями рациональной дисперсности, возможно не только уменьшить стоимость бетонов за счет сокращения расхода цемента, но повысить их долговечность.

4. Ориентация только на прочность при сжатии как на критерий эффективности наполнения цемента не гарантирует необходимой долговечности бетона на его основе.



Рисунок 4 – Внешний вид образцов из цементного камня в возрасте 24 лет:

- а)  $S_{уд.ц}=400 \text{ м}^2/\text{кг}$ ,  $S_{уд.н}=100 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; б)  $S_{уд.ц}=600 \text{ м}^2/\text{кг}$ , без наполнителя;  
 в)  $S_{уд.ц}= 600 \text{ м}^2/\text{кг}$ ,  $S_{уд.н}= 500...900 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

### Summary

The properties of cement pastes with different particle cement (200-600 m<sup>2</sup>/kg) and silica filler (100-900 m<sup>2</sup>/kg). Found that after long curing in water during 24 years of cement paste with finely divided quartz filler (500-900 m<sup>2</sup>/kg) has a high compressive strength, but lose flexural strength. High compressive strength and bending saved using coarse filler (100 m<sup>2</sup>/kg).

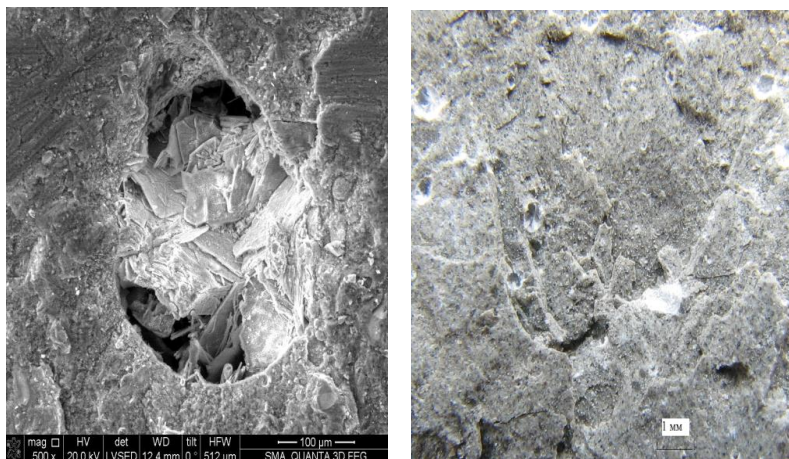


Рисунок 5 – Микроструктура цементного камня из чистоклинкерного цемента с удельной поверхностью  $600 \text{ м}^2/\text{кг}$  и макроструктура поверхности разрушения цементного камня с 20 % кварцевого наполнителя с удельной поверхностью  $900 \text{ м}^2/\text{кг}$  в возрасте 24 лет твердения

1. Хердтл, Р. Долговечность бетонов на основе многокомпонентных цементов /Р.Хердтл, М. Дитерманн, К. Шмидт //Цемент и его применение, - 2011.- № 1.- с. 76-80.

2. Люк, К. Изменения, происходящие в цементном камне с минеральными добавками за двадцатилетний период // К. Люк, Е.Е. Ляховски.- //Цемент и его применение, - 2011.- № 1.- с. 76-80.

3 Мерик, Ж.-П. Конгресс по химии цемента и его рекомендации по использованию современных видов цемента / Ж.-П. Мерик, И. Вон Ев. Пер. ст. с франц. Т.И. Таташиной.- М.: Всесоюз. центр переводов, 1983.- 48 с.

4. Зозуля, П.В. Карбонатные породы как заполнители и наполнители, в цементах, цементных растворах и бетонах [Электронный ресурс] //Статьи – Гипроцемент-наука: [сайт] /ЗАО «НИЦ «Гипроцемент-Наука».- Режим доступа: <http://www.giprocement.ru/about/articles.html/p+25> (6.10.2009)

5. Kjellsen K.O., Lagerblad B. Influence of natural minerals in the filler fraction on hydration and properties of mortars. Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1995, 41с.

6. Волженский, А.В. Смешанные цементы повторного помола и бетоны на их основе / А.В. Волженский, Л.Н. Попов. – М.: Госстройиздат, 1961.- 107с.