



Гасанов А.Б.



Чернявский В.Л.



Макаренко О.В.

**Гасанов А.Б., кандидат технических наук, доцент,
Чернявский В.Л., доктор технических наук, профессор,
Макаренко О.В., кандидат технических наук, доцент,
Харьковский национальный университет строительства и архитектуры (ХНУСА), г. Харьков**

ФОРМАЛИЗАЦИЯ СОЗИДАТЕЛЬНЫХ И РАЗРУШИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Структурно-функциональная адаптация цементных материалов (каменя, бетона), протекающая в условиях взаимодействия их материальных составляющих между собой при активном участии внешней среды, включает сложные процессы, трудно поддающиеся описанию в аналитической форме. Такие факторы, как наличие клинкерных, шлаковых, зольных и других реликтов полиминеральный состав продуктов гидратации и коррозии, переменный во времени вклад в структурообразование созидательных и разрушительных процессов, определяют немонотонный характер изменения свойств цементного камня и делают невозможной формальную экстраполяцию свойств бетона в целом.

Для моделирования использовано представление о структуре цементного камня, основанное на группировке его компонентов в блоки по признаку общности функциональных свойств в бетоне изделия либо конструкции. Относительное содержание негидратированных частиц вяжущего обозначено V_1 , относительное содержание не гидратных образований, в том числе модифицированных внешней средой, – V_2 ; относительное содержание пустот ($r \geq 10^{-5} \text{ м}$) – V_3 ; относительное содержание продуктов коррозии – V_4 .

При построении связей между компонентами модели приняты следующие допущения:

- в каждом элементарном объеме присутствуют все компоненты модели V_i , расположенные равномерно по всем координатным осям в соотношении, соответствующем в среднем соотношению содержания таких структурных компонентов в реальном материале;

- на всем временном интервале функционирования модели выполняется условие $\sum_{i=1}^4 V_i = 1$,

- все компоненты V_i находятся в единичном объеме, т.е. в элементарном объеме, для которого выполняется условие предыдущего допущения, равнодоступны для взаимодействия с внешней средой и остальными компонентами модели V_j ;

- связь каждого компонента V_i с любым компонентом V_j непрерывна;

- в модели с интенсивностями a_{ij} могут протекать только следующие процессы: созидательные, связанные с гидратацией компонента V_i ; разрушительные в виде извлечения структурных компонентов V_1, V_2, V_4 ; накопления компонентов V_3, V_4 ; линейные комбинации этих процессов;

- интенсивность изменения a_{ij} компонентов V_1, V_2, V_4 для данной среды не зависит от минерального состава их реальных прототипов;

- жидкая фаза в цементном камне представлена химически связанной, кристаллизационной адсорбционной, капиллярной и гравитационной формами и виртуально учтена при оценке каждого из компонентов модели.

Эти допущения являются сильным упрощением реальной картины взаимодействия цементного материала с активной средой. Необходимость их принятия вызвана, во-первых, постановкой самой задачи изучения процессов в обобщенном виде, и во-вторых, требованиями к получению в процессе экспериментальных исследований усредненных структурных характеристик цементного камня в бетоне.

Объектом исследования служили образцы цементного камня из бетонов, изготовленных с использованием 13 цементов, в которых содержание основных клинкерных минералов составляло, %: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 41...67$; $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 15...33$; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 4...9$; $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 10...15$. В качестве внешних воздействий приняты: нормальное хранение во влажной воздушной среде, фильтрация мягкой воды с $\text{pH} \approx 5$, воздействие сульфатсодержащих водных растворов с $\text{pH} \approx 7,5$, циклические действие сульфатсодержащего водного раствора и нагревания. Продолжительность испытаний в лабораторных условиях составила 10...12 лет. Численные значения компонентов модели V_i получены с помощью оптикомикроскопического метода количественного петрографического анализа Ольгинским А.Г. при участии авторов. Для определения значений V_i применен петрографический анализ прозрачных плоскопараллельных шлифов, в основу которого положен планиметрический метод количественной оценки. Этот метод базируется на теореме Делесса, по которой процентное содержание какого-либо вещества в плоскопараллельном шлифе является состоятельной оценкой его объемной концентрации, а само относительное содержание вещества в поле зрения принимается равным доле площади. Для определения объема выборки и формулировки статистических гипотез установлен вид закона распределения компонентов модели. Аналитическая проверка по критерию ω показала, что гипотеза о нормальности распределения значений V_i может быть принята как непротиворечащая экспериментальным данным. Площадь, занятую компонентами модели, определяли подсчетом клеток в объект-микрометре

квадратно-сетчатим окуляром со стороной 16 при увеличении 350. Подобная методика обеспечивала относительную погрешность определения $\pm 4\%$. Идентификацию структурных компонентов модели осуществляли на основании оптических характеристик (степень поляризации, показатели преломления, угасания и др.). Справедливость выбора компонентов модели как характеристик, достаточно полно описывающих структуру цементного материала как объекта моделирования, и процессы (переходы α_{ij}), про исходящие в нем под действием активной среды, проверяли путем сопоставления изменения во времени содержания компонентов V_i и изменения прочности образцов при сжатии [2].

Далее приведены результаты корреляционного анализа связи компонентов модели и прочностных свойств бетона в процессе действия сульфатсодержащей агрессивной среды. Поле корреляций R_t/R_0 ; отношения и количества дефектных участков бетонов (V_3+V_4) представлено на рисунке 1. На рисунке 2 показана динамика кумулянт накопленных частот, построенных в промежуток: $R_t/R_0 = 1,0$ – кривая а, $R_t/R_0 = 0,9...1,4$ – кривая б, $R_t/R_0 = 0,5...0,7$ – кривая в в функции (V_3+V_4).

Анализ динамики кумулянт показывает эволюцию структуры цементного камня в бетоне в плоскости (V_3+V_4) и, следовательно, позволяет оценить ее влияние на R_t/R_0 . До начала приложения воздействия (кривая а) основной вклад в накопление повреждений (94%) вносят дефектные участки $0 < (V_3+V_4) < 5\%$, не оказывая значимого влияния на прочность бетона (отрезок 0-1). На кривой б, принадлежащей периоду «возвращения» прочности к начальному значению (после ее временного повышения), видно более существенное влияние частот дефективных участков на интегральную картину прочностных свойств, отражающую преобладание деструктивных процессов в бетоне по сравнению с предшествующим периодом. На этом этапе основной вклад (55 %) в процесс вносят дефекты $15 < (V_3+V_4) < 20\%$ (отрезок 4-5), а появление дефектов с $20 < (V_3+V_4) < 25\%$ свидетельствует о направленности развивающихся деструктивных процессов (отрезок 5-6). При этом можно констатировать, что уровень прочностных свойств бетона не вызывает опасений. В содержательном плане характеристика остается неизменной для кумулянт в, однако перераспределение вклада частот в пользу ситуации, когда $25 < (V_3+V_4) < 30\%$ (55 % отрезок 9-10), свидетельствует об устойчивости ранее наметившейся тенденции (см. кривую б) к развитию деструктивных процессов снижающих уровень прочностных свойств.

Если считать уровень относительной прочности $R_t/R_0 = 0,7$ нормативно-допустимым, то в анализируемом случае следует констатировать о приближении бетона к критическому состоянию. Ранее [1] было показано, что устойчивое достижение $(V_3+V_4) > 25\%$ в условиях действия грунтовых вод, техногенных сульфатсодержащих водных растворов и переменных температур приводит к потере бетоном защитных свойств по отношению к стальной арматуре. При этом величина pH водной вытяжки из цементного камня становится ниже критической, находящейся в диапазоне 11,0...11,5. Однако в тех случаях, когда защитные свойства бетона не перешли кри-

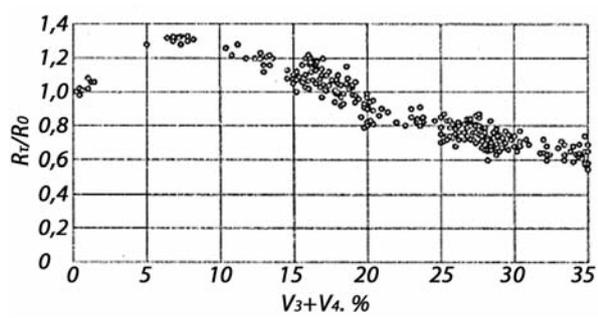


Рис. 1. Точечный рисунок корреляционного поля результатов испытаний по определению относительной прочности (R_t/R_0) и количества дефектных участков (V_3+V_4) цементного камня.

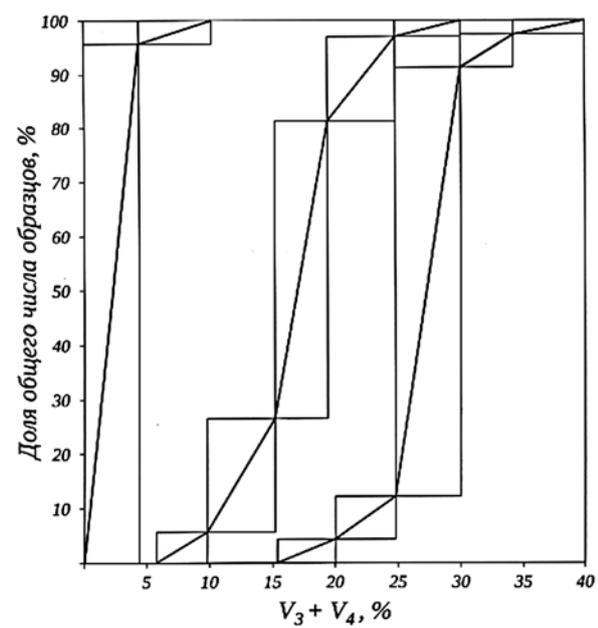


Рис. 2. Кумулянты эмпирического распределения дефектных участков (V_3+V_4): а – $R_t/R_0 = 1,0$; б – $R_t/R_0 = 0,9...1,4$; в – $R_t/R_0 = 0,5...0,7$

тический уровень, правомерно ставить вопрос о проверке наличия корреляционной зависимости не только между (V_3+V_4) и R_t/R_0 , но и всеми случайными величинами в векторе $X = \{R_t/R_0, V_1, V_2, V_3, V_4\}$ для $V_{xij} \in X(i \neq j, i, j = \overline{1,5})$.

В результате статистической обработки полученных экспериментальных массивов данных в терминах числовых характеристик $m_{xi}, D_{xixj}, r_{xixj}, i, j \in X$ установлены попарные корреляционные связи между $R_t/R_0, V_1, V_2, V_3, V_4$, сила и направленность которых видна из табл. [1].

Все диагональные элементы, естественно, равны единице как отражение корреляции случайной величины самой с собой, что подтверждает корректность процедуры вычисления r_{ij} . Проверка достоверности (реальности) связей r_{ij} матрицы $\| r_{ij} \|$, т.е. значимости коэффициентов корреляции, полученных из наблюдений, показала, что все они, за исключением r_{V_3, V_4} , значимы на уровне 99% надежности такого вывода. Положительно коррелированы с относительной прочностью негидратированные цементные ре-

Таблица 1.

X	R_t/R_0	V_1	V_2	V_3	V_4	(V_3+V_4)
R_t/R_0	1,0000	0,8728	0,9757	-0,6659	-0,8202	-0,9418
V_1	0,8728	1,0000	0,8869	-0,5730	-0,9133	-0,9792
V_2	0,9757	0,8869	1,0000	-0,6278	-0,8627	-0,9607
V_3	-0,6659	-0,5730	-0,6278	1,0000	0,2508	0,6165
V_4	-0,8202	-0,9133	-0,8627	0,2508	1,0000	0,9168
(V_3+V_4)	-0,9418	-0,9792	-0,9607	0,6165	0,9168	1,0000

ликты V_1 и гидратные образования V_2 и отрицательно – пустоты V_3 и продукты коррозии V_4 . Это означает, что при возрастании, например, доли гидратных образований в ходе эволюционной трансформации рассматриваемого бетона в активной среде относительная прочность его имеет тенденцию в среднем увеличиваться, что соответствует протеканию созидательных процессов в бетоне. Отрицательная корреляция величин V_4 , (V_3+V_4) с R_t/R_0 означает, что при возрастании в доле работы рассматриваемой материальной системы одной из случайных величин, например, продуктов коррозии V_4 другая случайная величина R_t/R_0 имеет тенденцию, в среднем, убывать, что соответствует протеканию разрушительных процессов. Видно, что в рамках доверительных интервалов справедлива сильная корреляционная связь критерия оценки уровня потребительских свойств бетона в виде его относительной прочности R_t/R_0 , $t \in [0, T]$ со структурными параметрами $(V_i, i = \overline{1, 4})$ орграфовой модели рассматриваемой системы. Приведенные данные доказывают возможность использования при изучении адапционных свойств бетона показателей изменения его относительной прочности под действием водных сульфатсодержащих растворов, являющихся наиболее распространенным видом эксплуатационных сред природного и технологического происхождения.

Таким образом, установлено, что изменение во времени содержания компонентов модели V_i статистически связано с изменением прочностных свойств бетона. Это может служить подтверждением содержательности предложенной модели.

При выводе уравнения модели авторов совместно с Дубницким В.Ю. использован метод динамики средних. Для каждой вершины V_{ij} и каждого перехода любого из графов, подробно описанных в [2], составляли уравнения вида

$$\frac{dV_i}{dt} = \sum_{j=1}^p \alpha_{ij} V_j + \sum_{i=1}^p \alpha_i V_i, \quad i = \overline{1, P}, j = 1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, p. \quad (1)$$

Обобщение накопленного опыта и анализ экспериментальных результатов показал, что воздействие большинства исследованных нами агрессивных сред вызывает совместное протекание в бетоне созидательных (адаптационных) и разрушительных (коррозионных) процессов (рис. 3).

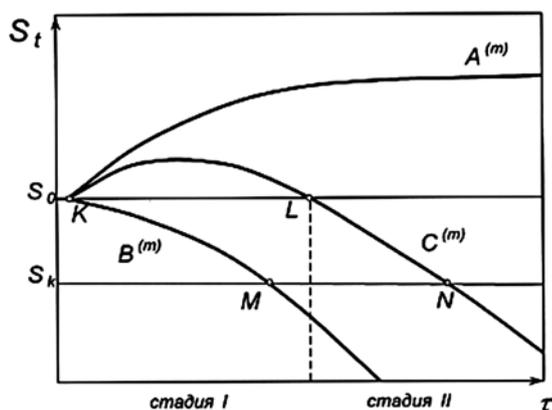


Рис. 3. Схема адапционно-коррозионного взаимодействия с активной средой цементного камня и бетоне $C^{(m)}$ при протекании созидательных $A^{(m)}$ и разрушительных $B^{(m)}$ процессов

На основании предложенной модели оказалось возможным описать, а в некоторых случаях и оценить вклад адапционной составляющей

$$A^{(m)} = \alpha_{12}^{(m)} V_1^{(m)} + \alpha_{32}^{(m)} V_3^{(m)} \quad (2)$$

и коррозионной составляющей

$$B^{(m)} = \alpha_{13}^{(m)} V_1^{(m)} + \alpha_{23}^{(m)} V_2^{(m)} + \alpha_{14}^{(m)} V_1^{(m)} + \alpha_{24}^{(m)} V_2^{(m)} + \alpha_{34}^{(m)} V_3^{(m)} \quad (3)$$

а также определить их результирующую характеристику

$$C^{(m)} = A^{(m)} - B^{(m)} \quad (4)$$

При этом четко зафиксирована стадийность $C^{(m)}$ и практическая независимость интенсивностей $A^{(m)}$ и $B^{(m)}$ от минерального состава вяжущего на заключительной стадии взаимодействия бетона с активной средой. Первая стадия – это стадия преиму-

щественного созидания, когда $A^{(m)} \geq B^{(m)}$, а вторая – стадия преимущественного разрушения ($A^{(m)} < B^{(m)}$) [3].

Справедливость выбора компонентов модели как характеристик, достаточно полно описывающих вяжущую составляющую бетона и происходящие в ней процессы (переходы $V_i \rightarrow V_j$), доказана наличием статистической связи между компонентами модели и функциональными свойствами бетона. В частности, существует достаточно устойчивая связь между критическими (определяющими период стойкости) уровнями доли дефектных, участков [3] $V_3+V_4 > 0,25$ и соотношением $R_t/R_0 < 0,7$. Также установлено, что структуры цементного камня, изготовленного на портландцементе различного минерального состава, в момент разрушения по компонентам V_1 и (V_3+V_4) становятся статистически неразличимыми, несмотря на существенно неидентичную продолжительность периода стойкости для различных бетонов.

Для определения области значений начальных параметров структуры цементного камня (компонентов V_i , обеспечивающих поддержание эксплуатационных (прочностных, деформативных, защитных) свойств бетона на эффективном функциональном уровне, решена задача оптимизации начального состояния цементного камня по требуемой степени гидратации вяжущего: в терминах модели ($r_f = V_2^{(m)}/V_1^{(m)}$). Показано, что наибольшему по продолжительности времени сохранения бетоном удовлетворительного уровня функциональных свойств в период службы соответствует значение r_f , близкое к единице. Очевидно, что рассуждения по поводу полезности форсирования степени гидратации цемента (вплоть до «полной») в бетоне на стадии изготовления строительных конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах, можно считать беспредметными. Кроме того, такой вывод убеждает в справедливости интуитивно сложившегося мнения многих поколений строителей о необходимости наличия резервного потенциала бетона как материала строительных конструкций, эксплуатирующийся без вторичной защиты, и еще раз подтверждает известный общеприятный принцип, указывающий на то, что ресурсы любой реальной системы с позиции общей целесообразности следует искать прежде всего внутри самой системы.

В заключительной части данного параграфа приведем результаты исследования физико-химических особенностей адаптации цементного бетона в сульфатсодержащей среде [4].

Для оценки физико-химических особенностей процессов, протекающих в бетоне под действием водных растворов с различной концентрацией сульфат-ионов (от 300 до 15000 мг/л), использованы оптико-микроскопический, фазовый рентгеновский и электрохимический методы. При этом особое внимание уделяли вяжущей составляющей (количеству и характеру макропор, степени их заполнения продуктами коррозии, наличию гидроксида кальция и негидратированных цементных зерен), виду и содержанию главных продуктов коррозии (в основном, двуводного гипса, гидросульфата кальция, карбоната кальция), характеру зоны контакта цементного камня с заполнителем. Интервалы времени, на которых проводили такие оценки вместе с механическими испытаниями, соответствовали всему периоду эксперимента. Образцы исследовали перед началом действия агрессивной среды R_0 (интервал t_1), на стадии, соответствующей наибольшим значениям прочности R_t (интервал t_2), на стадии стабилизации этого показателя (интервал t_{3A} либо исчерпания бетоном эффективных прочностных свойств по показателю $R_t/R_0 \approx 0,7$ (интервал t_{3B}). По причине того что в указанные временные интервалы перечисленные оценочные характеристики структуры и вещественного состава цементного камня в бетоне, изготовленного на всех исследованных цементах, являются весьма похожими. Подробно остановимся на описании результатов физико-химических исследований бетона марки по водопроницаемости W4 на Балаклейском цементе марки M400 [4].

Интервал времени t_1 . Вяжущая составляющая характеризуется гелеобразной (скрытокристаллической) структурой с вкраплением зерен негидратированного цемента, содержание которых в среднем составляет около 40 % площади прозрачного плоскопараллельного шлифа. Количество макропор $r \geq 10^{-5}$ м не превышает 2 %, а продукты коррозии, как правило, отсутствуют. Поры сферической формы расположены равномерно по объему цементного камня и в основном пустые. Зона контакта вяжущего с заполнителем плотная, без дефектов и ослабленных участков. Судя по интенсивности главных линий на рентгенограммах, в образцах в значительном количестве присутствует силикатная фаза, представленная $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (суммарный эффект с $d_a = 2,73 \text{ \AA}$), и гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (эффект с $d_a = 4,90 \dots 4,92 \text{ \AA}$). Значение pH водной вытяжки из цементного камня колеблется от 12,4 до 12,6 единиц.

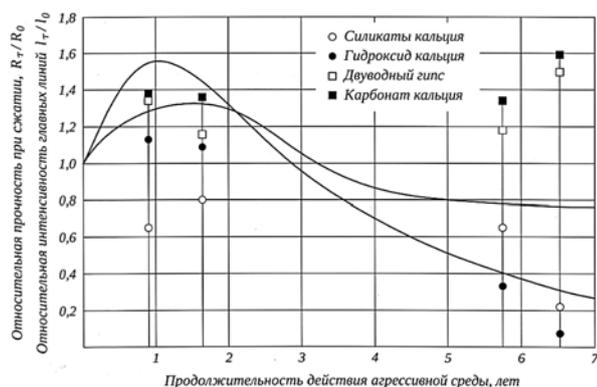


Рис. 4. Обобщенные зависимости изменения относительной прочности (R_t/R_0) и интенсивности главных линий (I_t/I_0) на рентгенограммах цементного камня во времени для адаптированного (А) и временно адаптированного (Б) бетона

Интервал времени t_{2A} (t_{2B}). Цементный камень характеризуется скрытокристаллической структурой гидратных образований, в вяжущей составляющей присутствует около 30% негидратированных зерен цемента, количество микропор не превышает 4% площади шлифа. В отдельных порах отмечены зоны ослабления на границе с вяжущей составляющей. В крупных порах непосредственно вблизи стенок и в устьях трещин находятся кристаллические продукты коррозии, количество которых не превышает 10% объема пор. Зона контакта вяжущей составляющей с заполнителем достаточно плотная и практически бездефектная. На рентгенограммах суммарный эффект, характерный для силикатов цементного клинкера, примерно на 20...25 % по интенсивности ниже, чем аналогичный показатель в интервале t_1 . Эффект, характерный для гидроксида кальция, наоборот, несколько (примерно на 10...15 %) выше, чем зафиксированный в интервале t_1 . Что касается продуктов коррозии, то следует отметить наличие двуводного гипса ($d_a = 4,27 \text{ \AA}$) и карбоната кальция ($d_a = 3,03 \text{ \AA}$). В отношении наличия гидросульфатоалюмината кальция ничего определенного сказать нельзя, т.к. характерная для него главная линия ($d_a = 9,80 \dots 9,82 \text{ \AA}$) находится на уровне фона либо незначительно его превышает. Значение pH водной вытяжки находится в диапазоне 11,8...12,2 единиц.

Интервал времени t_3 . Для состава и структуры бетона характерны признаки практически всех свойств, отмеченных в образцах, отобранных из образцов в интервале t_2 . Степень кристаллическости вяжущей составляющей несколько, хотя и незначительно, выше. Количество макропор и иных структурных пустот колеблется от 4 до 6 %. В 20...25 % пор отмечено наличие ослабленных участков, особенно на границе с вяжущей составляющей

и заполнителем. Практически во всех порах и иных пустотах фиксируются продукты коррозии, занимающие до 50 % объема крупных пустот и до 80 % объема более мелких. На рентгенограммах эффект, характерный для силикатных составляющих цемента, несколько ниже, чем в интервале t_2 . Кристаллический гидроксид кальция в вяжущей составляющей присутствует, хотя его количество заметно уменьшилось. Количество продуктов коррозии в виде двуводного гипса и карбоната кальция примерно на 20 % выше, чем у образцов, принадлежащих интервалу t_2 . Эффекты, характерные для высокосульфатной формы гидросульфатоалюмината кальция, находятся на уровне фона. Значение pH волной вытяжки из цементного камня не опускается ниже 11,3 единицы.

Интервал времени t_{3B} . Для структуры вяжущей составляющей характерны признаки увеличения степени кристаллическости гидросиликатной фазы, о чем свидетельствует появление довольно четкого эффекта, характерного для ксонотлита с $d_a = 7,14 \text{ \AA}$. Количество негидратированных зерен вяжущего колеблется в пределах 18...27 %. Наличие пор, практически целиком заполненных продуктами коррозии, доходит до 15 %, а количество зон, сложенных продуктами коррозии и не приуроченных к лорам, составляет 5...10 %. Непосредственно в гидратных фазах фиксируются зоны ослабления структуры, которые характерны также для участков вблизи зерен заполнителей. На рентгенограммах суммарный эффект, характерный для $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, по сравнению с таковым у образцов в интервале t_2 ниже приблизительно вдвое. Эффект, приписываемый гидроксиду кальция, находится на уровне фона. В то же время эффекты, характерные для двуводного гипса и карбоната кальция, увеличились по сравнению с аналогичными в интервале t_2 примерно вдвое. Значение pH водной вытяжки значительно снизилось по сравнению с периодом t_2 и соответствует $\text{pH} = 10,5 \dots 11,0$.

Вывод

Таким образом, описанная модель вяжущей составляющей бетона строительных конструкций, взаимодействующих с внешней средой, достоверна в структурном, функциональном и статистическом смысле. Она отражает многообразие созидательных и разрушительных процессов в бетоне на всех стадиях его существования, представляя их в обобщенном виде, что служит основанием рассматривать процессы в бетоне под действием активной среды как химические реакции и физические процессы, происходящие по коррозионно-адаптационному механизму.

Литература:

1. Чернявский В.Л. Повышение антикоррозионных свойств бетона. – К.: Будівельник, 1983.- 88 с.
2. Чернявский В.Л. Оценка коррозионного состояния и обеспечения стойкости бетона при переменных физико-химических воздействиях: Дис.док-ра техн. наук: 05.23.17. – М., 1987.- 342 с.
3. Чернявский В.Л., Гасанов А.Б., Гуркаленко В.А. Прогнозирование функциональной стойкости бетона. Строительные материалы и изделия. №1. Киев.: Будівельник, 2012.- 12 с.
4. Дубницкий В.Ю., Чернявский В.Л. Оценки коррозионного состояния бетона при сложных агрессивных воздействиях. Изв. Вузов. Строительство и архитектура.- 1988.- №10.- с. 51-55.
5. Мчелов-Петросян О.П., Дубницкий В.Ю., Ольгинский А.Г., Фридман Л.Б., Чернявский В.Л. Об изменении структурных характеристик цементных материалов на основе модельных представлений процесса старения. Изв. Вузов. Строительство и архитектура. – 1972. – №5.- с. 64-68.