

УДК 666.9:691.32

## СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР ДОЛГОВЕЧНОСТИ БЕТОНА

*К.В. Шулдяков, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов*

Долговечность бетона чаще всего оценивается по его морозостойкости, при этом считается, что один год эксплуатации соответствует 8–15 циклам испытаний морозостойкости по первому базовому способу. Основные технологические приёмы повышения морозостойкости бетона в настоящее время сводятся главным образом к одному из способов регулирования пористости. Наиболее широко применяется уменьшение количества воды затворения (В/Ц), приводящее при высокой степени уплотнения бетонной смеси и степени гидратации цемента к понижению открытой капиллярной пористости. Понижение водопотребности бетонной смеси достигается также использованием цемента с минимальной водопотребностью, применением чистых фракционированных заполнителей, обеспечивающих оптимальный зерновой состав их смеси и минимальный расход цемента, формование изделий из жёстких бетонных смесей или с водоредуцирующими добавками и др. Регламентируется для морозостойких бетонов создание резервной пористости за счет воздухововлечения.

Ключевые слова: пористость, морозостойкость, структура гидросиликатов.

Долговечность – комплексный показатель качества – определяется пористостью бетона и микроструктурой цементного камня. Чаще всего долговечность железобетонных конструкций оценивается по морозостойкости бетона, определяемой по стандартной методике. Предельно допустимая капиллярная пористость бетона требуемой морозостойкости зависит от вида используемого цемента. Сульфатостойкий белитовый цемент с пониженным содержанием  $C_3S$  и  $C_3A$  при твердении создаёт тонкодисперсную структуру с повышенной релаксационной способностью, что позволяет получать требуемую морозостойкость бетона при большем объёме капиллярных пор. При одинаковой капиллярной пористости морозостойкость может изменяться в 2...3 раза вследствие влияния структурных особенностей цементного камня, которые можно формировать введением активных минеральных и поверхностно-активных добавок, способствующих получению коллоидно-дисперсной структуры цементного камня.

Снижение модуля упругости цементного камня за счет введения воздухововлекающих или демпфирующих добавок благоприятно сказывается на морозостойкости бетона. Другим путём снижения модуля упругости цементного камня является увеличение содержания гелевидной структурной составляющей при введении тонкодисперсной активной минеральной до-

бавки, которая должна иметь минимальную водопотребность и максимальную гидравлическую активность [2, 3, 4].

Интегральные кривые распределения пор по размерам, полученные методами ртутной порометрии, позволяют выделить в образцах цементного камня, изготовленных при различных первоначальных водо-цементных отношениях, два максимума объёмов пор, которые приходятся на размеры  $1 \cdot (10^{-4} \dots 10^{-5})$  м и  $1 \cdot (10^{-7} \dots 10^{-9})$  м [5].

Тепловлажностная обработка при атмосферном и особенно при избыточном давлении пара изменяет характер распределения по размерам объёма порового пространства: незначительно повышается объём макрокапилляров и появляются поры переходных размеров. Такое изменение пористости особенно характерно для цементного камня из портландцемента без активных минеральных добавок и объясняется А.В. Волженским [6] «огрублением» структуры цементного камня – уменьшением содержания гелевидной структурной составляющей цементного камня вследствие роста кристаллов гидратных соединений.

По образному выражению П. Неренста [7], образование льда в макрокапиллярах бетона можно уподобить замораживанию воды в сосуде с пористыми стенками, насыщенными водой. Лёд подпитывается влагой из микрокапилляров стенок и объём кристаллов льда возрастает. При этом возможно возникновение кристаллизационного давления льда на стенки пор при постоянной отрицательной температуре и при её повышении, а при охлаждении с определённой скоростью конкурирующим процессом будет термическое сокращение льда.

Согласно Р.А. Хельмусу [8], медленное охлаждение цементного камня, насыщенного водой, не вызывает его расширения, так как увеличение объёма вследствие замораживания мигрирующей влаги компенсируется не только термическим сокращением льда, но и усадочными деформациями гелевой составляющей. При быстром охлаждении до начала замерзания воды в макрокапиллярах влага поглощается гелем вследствие адсорбционной контракции. В результате дополнительно происходит уменьшение степени водонасыщения макрокапилляров, величины напряжения и деформации бетона при фазовом переходе поровой воды в лёд.

Вода в цементном камне может быть несвязанной, замерзающей скачкообразно при температуре  $-3 \dots 7$  °С, рыхлосвязанной – замерзает при  $30 \dots 40$  °С, и прочно связанной, незамерзающей при глубоком охлаждении. Энергия связи прочно связанной влаги, адсорбированной при относительной влажности воздуха не более 0,8, превышает удельную теплоту льдообразования, поэтому такая влага не замерзает при температуре  $-180$  °С [10].

Влияние циклического замораживания на структурообразование цементного камня недостаточно исследовано, хотя периодическое изменение температуры и влажности должно вызывать изменение концентрации рас-

творённых веществ и нарушение равновесия между жидкой и твёрдой фазами. При этом сказывается изменение растворимости компонентов цементного камня, а также сопутствующее действие карбонизации и выщелачивания извести в изменяющихся объёмах воды.

Испытание бетона на морозостойкость показывает, что в процессе циклического замораживания происходит не монотонное снижение прочности, а на первой стадии испытания (продолжительность которой может быть достаточно велика) прочность и плотность не снижаются или даже повышаются по сравнению с контрольными образцами, не подвергающимися термоциклированию [11, 12].

Наличие деструкции и структурообразования при испытании морозостойкости [13] позволяют объяснить изменение характеристик прочности и плотности бетона при циклическом замораживании и подойти к оценке морозостойкости как к динамическому процессу, внешним проявлением которого является соответствующее изменение свойств и стойкости бетона в реальных условиях эксплуатации.

Раннее замораживание твердеющего цементного камня приводит к большей закристаллизованности гидросиликатной массы, тогда как кристаллы гидросульфоалюмината кальция менее чёткие [14]. О.П. Мчедлов-Петросян и В.Л. Чернявский [15] нашли, что понижение температуры в ранние сроки твердения способствует гидролизу клинкерных зёрен за счёт большей растворимости извести. При последующем повышении температуры создаётся пересыщение жидкой фазы по отношению к извести и бурное образование большого числа зародышей кристаллов портландита с несовершенной дефектной кристаллической структурой. Это понижает основность гидросиликатов и изменяет удельную поверхность микропор цементного камня. Циклическое замораживание вызывает снижение прочности вследствие разрушения хрупких кристалликов портландита. Возникновение циклических напряжений способствует микротрещинообразованию и появлению новых активных центров.

Для выявления причины разрушения цементного камня определялась льдистость – отношение массы льда к массе испаряемой при 100 °С воды, поглощённой образцами при водонасыщении под разряжением. Масса льда после замораживания при температурах –5, –15 и –30 °С в течение 8 часов определялась dilatометрическим и калориметрическим методами. Погрешность определения количества льда dilatометрическим методом не превышала 4,5 %, калориметрическим – 3,3 %. Испытания показали, что во всех образцах при всех опробованных температурах замораживания независимо от В/Ц до 0,45 лёд не образуется. Цементный камень с добавками также не содержит достаточного количества льда, которое могло бы быть зафиксировано экспериментально. Полученные результаты согласуются с выводами Т.К. Пауэрса и Т.Л. Браунярда [16], согласно которым в цемент-

ном камне с В/Ц 0,3 и ниже лёд не образуется при охлаждении вплоть до  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Находит подтверждение данный факт и в работах В.М. Москвина, М.М. Капкина, Б.М. Мазура, А.М. Подвального, Ю.С. Малинина и др., в которых показано, что деформации расширения вследствие льдообразования при замораживании насыщенного водой цементного камня начинаются при температурах не выше  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Несмотря на отсутствие льда при температуре циклического замораживания в образцах цементного камня они интенсивно разрушаются даже при самых низких водоцементных отношениях. Объёмные dilatометрические измерения показывают, что при первом и нескольких последующих циклах замораживания не фиксируется аномальных деформаций расширения образцов цементного камня вследствие льдообразования. Однако на dilatограммах образцов после достаточно большого количества циклов (более 40) фиксируется скачкообразное увеличение объёма при температуре  $-4\text{...}-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  вследствие перехода воды в макрокапиллярных порах в лёд. Значит, циклическое замораживание на воздухе с оттаиванием в воде способствует увеличению размера пор с переходом микрокапилляров в макрокапилляры, а первопричиной разрушения цементного камня при циклическом замораживании является не льдообразование, а какой-то другой процесс – выщелачивание извести, старение геля. Лишь при появлении макрокапилляров в цементном камне начинается замерзание воды при температуре замораживания, что, очевидно, будет ускорять процесс разрушения. Следовательно:

1. Даже если в цементном камне перед циклическим замораживанием льдистость равнялась нулю (то есть размер пор не более 2 нм), то через 50 циклов в таком камне фиксировалось наличие льда даже при температуре замораживания  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , то есть к этому моменту уже появляются поры, имеющие размер более 6,36 нм [17].

2. Тепловлажностная обработка вызывает увеличение льдистости портландцементного камня вследствие «огрубления» его структуры. Для шлакопортландцементного камня отмечается обратная зависимость – снижение льдистости для пропаренных образцов по сравнению с образцами водного твердения.

Морозостойкость образцов бетона одного состава, твердевшего до циклического замораживания в различных условиях, изменяется более чем в 14 раз, тогда как открытая капиллярная пористость меняется незначительно, а льдистость – в 6 раз. Следовательно, на стойкость бетона к циклическому замораживанию в водонасыщенном состоянии влияют не только характер пористости, но также состояние и стабильность гидратных фаз цементного камня, определяющих виды структурных связей. Высокая морозостойкость образцов бетона нормального твердения при большой открытой капиллярной пористости указывает на весьма существенное влияние

структурных особенностей гидратных фаз цементного камня на стойкость бетона. Льдистость такого бетона минимальна, следовательно, гидратные фазы представлены главным образом гелевидной структурной составляющей с микропорами, вода в которых не замерзает при  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Пропаривание песчаного бетона вызывает снижение морозостойкости за счет увеличения объёма той части открытых капиллярных пор, в которой образуется лёд при  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  (более 2 нм), что вызвано «огрублением» структуры, увеличением размеров кристаллов гидратных фаз.

Льдистость образцов бетона автоклавного твердения ненамного превышает льдистость пропаренных образцов (максимально в 1,93 раза), величина открытой капиллярной пористости образцов бетона, прошедших запаривание, минимальна, но морозостойкость такого бетона самая низкая (меньше, чем для пропаренных образцов, в 2,4...10,7 раза). Это вызвано тем, что продукты гидратации цементного камня автоклавного твердения имеют крупнокристаллическую структуру, кристаллизационные контакты имеют наибольшую хрупкость, а их создание сопровождается возникновением значительных напряжений [13, 18]. Образовавшаяся напряжённая хрупкая структура характеризуется большой величиной концентрации напряжений в дефектных местах и не способна длительно сопротивляться циклическим воздействиям. Практически полное исчезновение гелевидной фазы в таких структурах снижает роль релаксационных явлений, уменьшает вязкость разрушения.

Изменение объёма гелевых пор в цементном камне, нормально твердевшем перед циклическим замораживанием так же, как и капиллярной пористости бетона, происходит неоднозначно. После первых десяти циклов объём гелевых пор увеличился с 23 до 28 %. Можно отметить определённую цикличность в изменении этого параметра пористости под влиянием старения и появления дополнительного объёма продуктов гидратации.

Образцы, прошедшие пропаривание, также повышали гелевую пористость с 18 до 23 % на протяжении первых 6 циклов замораживания и оттаивания, после чего до 10 циклов внешних воздействий происходит падение объёма гелевых пор как и для образцов нормального твердения, затем вновь рост гелевой пористости и после 30 циклов – относительная стабилизация объёма пор этой группы.

У образцов цементного камня автоклавного твердения объём гелевых пор минимальный, составляющий до замораживания 7 %, после двух циклических замораживаний он увеличивается до 9 %, а затем уменьшается вплоть до разрушения образцов.

Практически аналогично изменению объёма гелевой пористости изменяется с увеличением числа циклов и удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов цементного камня нормального твердения и пропаренных. До испытания морозостойкости удельная поверхность образцов значительно отличается и

составляет для автоклавированного цементного камня  $49 \text{ м}^2/\text{г}$ , пропаренных –  $150 \text{ м}^2/\text{г}$ , и образцов нормального твердения –  $190 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для образцов автоклавного твердения отмечается увеличение  $S_{\text{уд}}$  вплоть до разрушения. Возможно, на величину  $S_{\text{уд}}$  оказывают влияние не только процессы «старения», но и микротрещинообразования при циклическом воздействии.

Данная серия испытаний показывает, что помимо традиционных характеристик плотности стойкость бетона зависит от степени закристаллизованности гидратных образований цементного камня. Увеличение количества гелевой структурной составляющей цементного камня повышает морозостойкость бетона. Показатели внутренней удельной поверхности и гелевой пористости цементного камня могут использоваться для оптимизации режима твердения бетона с целью повышения его морозостойкости.

Температурные деформации образцов мелкозернистого бетона измерялись после 4-суточного насыщения водой в процессе циклического замораживания после 1, 10, 20, 50, 100 циклов. Результаты измерения деформаций показали, что после 10 замораживаний образцы с В/Ц от 0,4 до 0,7 при температуре льдообразования  $-3...5 \text{ }^\circ\text{C}$  показывают более интенсивное, чем температурное, сокращение размеров. Это может быть вызвано криогенной контракцией вследствие увеличения плотности адсорбированной влаги или усадкой геля при обезвоживании под влиянием миграции воды [19, 20, 21].

Увеличение числа циклических замораживаний приводит к постепенному уменьшению деформаций сжатия на стадии льдообразования, что, вероятно, отражает тенденцию цементного геля к кристаллизации с увеличением размера пор, появлением и возрастанием деформаций расширения. После 20 циклов испытания образцов (при В/Ц 0,7) или 100 циклов (при В/Ц 0,4 и 0,5) появляются деформации расширения, вызванные фазовым переходом воды в лёд. Если бы в цементном камне бетона сохранилось высокое содержание гелевидной фазы, то он бы показал высокую морозостойкость, так как в нём не возникали и не развивались деформации расширения. Следовательно, для обеспечения высокой морозостойкости бетона необходимо не только высокое содержание гелевидной структурной составляющей, но и важно обеспечить сохранность этой структурной составляющей в условиях циклического воздействия [22].

Известь в цементном камне оказывает большое влияние на его стойкость при циклическом замораживании: она участвует в формировании хрупкой кристаллической структурной составляющей цементного камня – портландита, накопление извести в продуктах гидратации сопровождается её выщелачиванием при циклическом замораживании, нарушает стабильность высокоосновных гидратных соединений, известь поглощается низкоосновными гидросиликатами, особенно интенсивно при циклическом замораживании, и переводит их в кристаллическое состояние – происходит

«огрубление и старение» геля. Ограничение содержания свободной извести в цементном камне введением аморфного микрокремнезёма способствует образованию коллоидно-дисперсных гидросиликатов кальция повышенной стабильности [23, 24, 25, 26, 27].

#### Библиографический список

1. Состав, структура и свойства цементных бетонов / Г.И. Горчаков, Л.П. Орендлихер, В.И. Савин и др. – М.: Стройиздат, 1970. – 144 с.
2. Дилатометрический метод исследования капиллярно-пористой структуры цементного камня / Ю.С. Малинин, Л.М. Хромова, И.И. Лифанов и др. // Цемент. – 1981. – № 8. – С. 10–12.
3. Миронов, С.А. Механизм замерзания и твердения бетона при отрицательных температурах / С.А. Миронов // 11 межд. симпозиум по зимнему бетонированию. Генеральные доклады. – М.: Стройиздат, 1978. – С. 6–30.
4. Traetteberg A. Silica fumes as a pozzolanic material // Cemento. – 1978. – № 3. – Pp. 369–375.
5. Пауэрс, Т.К. Физическая структура портландцементного теста / Т.К. Пауэрс // Химия цементов / под ред. Х.Ф.У. Тейлора. – М.: Стройиздат, 1969. – С. 300–319.
6. Волженский, А.В. О процессах твердения цемента и их влиянии на микроструктуру и некоторые другие физические и механические свойства образующегося камня / А.В. Волженский, Ю.Д. Чистов // У1 конференция по бетону и железобетону. – М.: Стройиздат, 1966. – С. 3–9.
7. Неренст, П. Воздействие мороза на бетон / П. Неренст // Четвёртый межд. конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1964. – С. 520–540.
8. Helmuth R.A. Discussion of general report by P. Nerenst. – Pros. 1У ISCC, Washington, 1960. – Pp. 829–833.
9. Вербек, Г.Д. Структура и физические свойства цементного камня / Г.Д. Вербек, Р.А. Хельмут // Пятый межд. конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1973. – С. 250–270.
10. Бугрим, С.Ф. К вопросу замерзания воды в капиллярно-пористых телах / С.Ф. Бугрим, Е.И. Слепокурова, С.П. Мухаметгалеева // Способы строительства и материалы, применяемые при нефтегазовом строительстве в условиях Севера. – М.: Стройиздат, 1980. – С. 89–96.
11. Судаков, В.Б. Морозостойкость бетонов в разном возрасте / В.Б. Судаков. – М-Л: Энергия, 1964. – 174 с.
12. Powers, T.C. Resistance of concrete to frost action at early ages. – Proc. RILEM, Symp. winter concrete, session C, 1956. – Pp. 1–47.
13. Подвальный, А.М. О собственных напряжениях, возникающих в бетоне при замерзании / А.М. Подвальный // ИФЖ. – 1973. – Т. XXV, № 2. – С. 316–324.
14. Ларионова, З.М. Влияние раннего замораживания на структуру бетона / З.М. Ларионова, А.И. Кокеткина // 11 межд. симпозиум по зимнему бетонированию, Т. 1. – М.: Стройиздат, 1975. – С. 108–114.

15. Мчедлов-Петросян, О.П. О свойствах цементных материалов, подвергавшихся охлаждению в период твердения / О.П. Мчедлов-Петросян, В.Л. Чернявский // 11 межд. симпозиум по зимнему бетонированию. Т. 1. – М.: Стройиздат, 1975. – С. 125–130.
16. Powers T.C., Brownyard T.L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. – JACI, 1980, V. 77, № 4. – Pp. 264–268.
17. Бакаев, В.А. Понижение температуры плавления воды в капиллярах пористого тела / В.А. Бакаев, В.Ф. Киселёв, К.Г. Красильников // ДАН СССР. – 1959. – Т. 125, № 4. – С. 831–835.
18. Сегалова, Е.Е. Возникновение кристаллизационных структур твердения и условия развития их прочности / Е.Е. Сегалова, П.А. Ребиндер // Новое в химии и технологии цемента. – М.: Госстройиздат, 1962. – С. 202–213.
19. Андреев, В.В. Исследования фазовых переходов влаги в цементном камне / В.В. Андреев, Е.И. Слепокуров // Тепловая обработка строительных материалов продуктами сгорания природного газа и их применение. – М.: ВНИИСТ, 1981. – С. 59–69.
20. Бугрим, С.Ф. Исследование физической структуры цементного камня и бетона с целью повышения их стойкости к воздействию низких температур: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / С.Ф. Бугрим. – М., 1978. – 48 с.
21. Стойкость бетона и железобетона при отрицательной температуре / В.М. Москвин, М.М. Капкин, Б.П. Мазур и др. – М.: Стройиздат, 1967. – 132 с.
22. Бутт, Ю.М. Твердение цементов при пониженных температурах и структурообразующая роль водорастворимых добавок к бетону / Ю.М. Бутт, В.М. Колбасов // II межд. симпозиум по зимнему бетонированию. Т. 1. – М.: Стройиздат, 1975. – С. 6–17.
23. Голубых, Н.Д. Методы оценки стойкости бетона в суровых климатических условиях и агрессивных средах: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.Д. Голубых. – М., 1974. – 21 с.
24. Москвин, В.М. Влияние количества добавки трепела на морозостойкость бетона / В.М. Москвин, С.Н. Алексеев, В.Г. Батраков // Бетон и железобетон. – 1958. – № 2. – С. 60–63.
25. Мощанский, Н.А. Плотность и стойкость бетонов / Н.А. Мощанский. – М.: Госстройиздат, 1961. – 175 с.
26. Сычёв, М.М. Химия отвердевания и формирования прочностных свойств цементного камня / М.М. Сычев // Цемент. – 1978. – № 9. – С. 4–9.
27. Полак, А.Ф. Влияние дисперсности цемента на прочность его гидрата / А.Ф. Полак, В.В. Бабков // Цемент. – 1980. – № 9. – С. 15–17.

[К содержанию](#)