

**К ВОПРОСУ О МОДЕЛИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТИ
ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

Блещик Н.П.

Строительный факультет, БГПА.

Рыскин М.Н.

Лаборатория технологии модифицированного бетона, БелНИИС.

Минск, Беларусь

В статье рассмотрены различные подходы, используемые при моделировании структуры и прочности цементного камня. Предложен новый критерий оценки прочности цементного камня.

Ключевые слова: цементный камень, структура, прочность.

Ряд отечественных и зарубежных ученых на протяжении последних десятилетий занимался изучением вопросов прочности цементного камня: И.Н.Ахвердов, Ю.М. Бутт, , А.В. Волженский, А. Грудемо, Т.К. Пауэрс, А.Ф. Полак, П.А. Ребиндер, Д.М. Рой, М.М. Сычев, В.В. Тимашев, А.Е.Шейкин, В.Н. Юнг и другие.

Структура камня является результатом комплекса сложных физико-химических процессов, обуславливающих и сопровождающих твердение вяжущих. Следует отметить, что до настоящего времени единая и общепризнанная теория формирования структуры цементного камня еще не разработана, как и не выявлена истинная природа сил, приводящих к упрочнению его структуры и синтезу прочности. Исследователями отмечаются два типа когезионных связей: вандер-ваальсовы силы, определяемые физическим притяжением полярных продуктов гидратации, и сильные химические связи, возникающие по мере дальнейшего твердения при срастании новообразований [1-4]. При этом высказываются различные взгляды о вкладе каждого типа связей в структурную прочность. Соответственно, нет единого мнения о влиянии на прочностные характеристики камня в целом, свойств отдельных продуктов гидратации. Считается, что наибольшая прочность может быть достигнута при некоем оптимальном соотношении аморфных и крупнокристаллических продуктов [3]. Впрочем никаких количественных значений данного оптимума в литературе не приводится.

В работах посвященных синтезу прочности камня (А.А. Пашенко [2], В.В. Тимашев [5], М.М. Сычев [4], И.Н.Ахвердов [6] и др.) выделяются две группы факторов, определяющих эту величину: физическая структура камня (пористость) и ряд кристаллохимических факторов (тип, дисперсность, морфология новообразований, их адгезия с негидратированными компонентами и т.д.). При этом относительно роли второй группы факторов отмечаются значительные трудности в определении их количественного учета кристаллохимических факторов при разработке физических моделей цементного камня [2,4].

Цементный камень представляет собой высокогетерогенную полидисперсную систему, состоящую из твердой фазы и порового пространства, которое может быть заполнено жидкостью или газом. По мере фазовых превращений исходного вяжущего эти составляющие постоянно изменяются, что позволяет рассматривать твердение как последовательную непрерывную смену структур камня, в каждый момент однозначно определяющих его прочность [7].

Твердая фаза цементного камня включает остатки непрогидратированные частицы цемента (ядер), составляющих до 40% от объема камня, и новообразования – коллоидные гидросиликаты типа CSH, гидроксид кальция, продукты гидратации алюминатной (C_3A) и алюмоферритной (C_4AF) составляющих портландцементного клинкера.

Существует большое число классификаций порового пространства цементного камня, в основу которых положены различные критерии : размерность объем и форма пор, физико-химические причины их образования, принадлежность пор к тем или иным структурным уровням камня, влияние пор на физико-технические свойства камня и т.п. [8-11]. Во многих работах отмечается наличие двух максимумов на дифференциальных кривых распределения пор по размерам. Это позволило выделить в камне (Т. Пауэрс) две основные группы пористости : капиллярные поры и поры цементного геля . Примерный диапазон размера капиллярных пор от 50 до $5 \cdot 10^{-3}$ мкм, гелевых пор - $5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ мкм. Кроме того, в камне присутствует "технологическая" пористость – сферически поры размером от 50 мкм до 2 мм, образующиеся вследствие вовлечения воздуха при изготовлении теста.

Поры не только уменьшают рабочее сечение композиции, но и являются концентраторами напряжений. По данным Десова[12] концентрация напряжений вблизи пор и пустот в цементном камне имеет 9-27 кратное значение по сравнению со средними напряжениями (в зависимости от характера пористости). Все это обуславливает нелинейную зависимость прочности от пористости. В результате исследований влияния пористости различных материалов (металлов, керамики, цементных систем и др.) на их прочность были получены несколько типов полуэмпирических уравнений, выражающих связь $P-R$ (пористость – прочность) :

$$R = R_0(1 - P)^n ; \quad (1)$$

$$R = R_0 \exp(-bP) ; \quad (2)$$

$$R = R_0 \left(\frac{1 - P}{1 + aP} \right) ; \quad (3)$$

$$R = d \cdot \ln(P_\infty / P) . \quad (4)$$

В формулах (1) – (4) предложенных соответственно: (1) – Бальшиным [13]; (2) – Рышкевичем [14]; (3) – Вейлом[14]; (4) – Шиллером [3]: P – пористость; P_∞ – пористость при нулевой прочности ($P_\infty \approx 0,6 \dots 0,8$); R_0 – прочность материала при нулевой пористости; R – прочность материала при порис-

тости P ; n , a , b , d – эмпирические коэффициенты находящиеся в пределах : $n=3\dots 6$; $b=4\dots 9$; $a=1,5\dots 12$; $d= 40\dots 70$.

Широкие интервалы изменения параметров n , a , b , d позволяют, в принципе, аппроксимировать практически любую зависимость прочности от пористости (т.е. для любого материала, в т.ч. и цементного камня). Но подробный обзор исследований зарубежных авторов применявших зависимости (1) – (4) для описания прочности цементного камня на основе клинкерных и смешанных вяжущих [3], показал, что использование в расчетах только величины пористости может привести к значительным погрешностям. Монотонность и естественность связи R – P имеет место лишь в пределах одного В/Ц или при близких его значениях. Нарушение этой закономерности обусловлено различием структуры камня по дифференциальной пористости [15].

А.Ф. Полак с сотрудниками [15,16] выделяют наряду с пористостью два самостоятельных фактора, влияющих на прочность: 1) – неоднородность распределения пор в объеме; 2) – разноразмерность или многограновость пор, усиливающая концентрацию напряжений. Исходя из этого, прочность неоднородной многограновой пористой структуры цементного камня вычисляется как:

$$R = R_0 V^S k^{-m}, \quad (5)$$

где R_0 - прочность фазы для нулевой пористости;

V_0 - интегральная плотность структуры; $S = 2\dots 6$ - показатель степени зависящий от некоторой функции распределения локальной плотности $\varphi(v)$;

$k > 1$ – коэффициент концентрации напряжений;

$m \geq 1$ - число рангов пор.

Следует при этом отметить неопределенность ряда величин: k , m , $\varphi(v)$, которая может затруднить применимость формулы в реальных расчетах.

В отдельных работах [17] влияние характера пористости цементного камня на его прочность предлагается учитывать с помощью параметров, зависящих от различных функций распределения пор: в объеме камня, по размеру, по конфигурации, по ориентации к направлению действующей силы. Конкретные математические зависимости при этом не даны. Подобный подход, вероятно, носит лишь теоретический характер, из-за сложности получения таких функций.

Среди предлагавшихся моделей строения цементного камня (Фельдмана, Середы, Кондо-Даймона, Пауэраса и др.) наиболее удачной, с позиции описа-

ния связи структура–прочность, следует считать упрощенную модель Т. Пауэрса [8]. Затвердевший камень состоит из цементного геля, включающего продукты гидратации цемента, капиллярных пор и клинкерных частиц. Гель содержит гелевые поры. Прочность цементного камня связывается степенной зависимостью с критерием X , характеризующем концентрацию продуктов гидратации цемента в доступном для них пространстве:

$$f_c = f_c^0 X^n, \quad (6)$$

где: X – отношение объем геля к суммарному объему геля и капиллярных пор;

f_c^0 - характеризует прочность геля;

$n=2,6 \dots 3$ - константа, зависящая от вида цемента.

Более объективным критерием прочности камня по мнению В.В. Бобков [15], является относительная концентрация плотных продуктов гидратации (объем геля за вычетом гелевых пор) - Φ_0 . Автор при этом справедливо указывает на условность допущения принятого Пауэрсом о постоянстве пористости геля (~28%):

$$\Phi_0 = \frac{v_0}{B / C \cdot 1 / c\theta + 1}, \quad (7)$$

где v_0 - коэффициент увеличения объема твердой фазы при гидратации вяжущего;

c - отношение плотностей воды и цементного клинкера;

θ - степень гидратации цемента, определяемая экспериментально.

Однако автор, констатируя влияние на величину v_0 минералогического состава цемента и стадии твердения, не приводит при этом соответствующие аналитических зависимостей, ограничиваясь лишь диапазоном значений v_0 (от $v_0=1,77$ в возрасте 1..2 суток до $v_0=1,58$ в возрасте 1..3 года), что нельзя считать удовлетворительным.

Приведенные выше зависимости прочности не используют представления о цементном камне, как о композиционном материале, игнорируя при этом многоуровневый характер его структуры. В.И. Соломатов, И.Н. Грушко, П.Г. Комохов, наоборот, в своих работах подходят к цементным системам с позиций структурной механики бетона, предусматривающей иерархичность строения как бетона в целом, так и камня (микромеханика), применяя принцип "структура в структуре".

Используя в основе модель Пауэрса, цементный камень можно рассмотреть как композит, имеющий несколько структурных уровней. На самом верх

нем камень состоит из включений цементных частиц ($m_{кл}$) в матрице -- "связке", образованной гелем (m_z), капиллярными порами ($m_{к.п.}$) и вовлеченным воздухом ($m_{в.в.}$). Гель в свою очередь состоит из плотных продуктов геля и гелевых пор. Единичный объем цементного камня равен :

$$m_z + m_{к.п.} + m_{кл.} + m_{в.в.} = 1 \quad (8)$$

Рассмотрение структуры камня как совокупности непрогидратированных клинкерных частиц и "связки", связано с понятием "микробетона", которое было впервые предложено В.Юнгом [18], а затем развито в работах И.Н. Ахвердова [6], В.В. Тимашева [19] и др. Зерна клинкера и отдельных клинкерных минералов ("заполнитель"), гидратируясь с поверхности, становятся узлами пространственной решетки цементного камня., заполняемой гидратными новообразованиями ("вяжущее") и играют важную роль при формировании свойств камня. Более прочные и жесткие клинкерные частицы воспринимают большую нагрузку чем "связка" и являются одновременно препятствием на пути распространения трещин, которые огибая цементные "ядра", изменяют свою ориентацию по отношению к действующему в материале полю напряжений , что до определенной величины нагрузки ведет к затуханию их развития. Еще один немаловажный аспект – упрочнение "связки", находящейся между зернами клинкера, при эффекте "обоймы", возникающим за счет прочного срастания жесткой клинкерной составляющей с новообразованиями, которое позволяет сдерживать таким образом деформации растяжения в "связке", вызывающие в конечном счете разрушение цементного камня.

Первоначальный объем цемента в тесте, учитывая его последующую гидратацию, в каждый ее момент, можно разложить на 2 составляющие: прогидратированный цемент ($m_{ц.з}$) и клинкерные частицы($m_{кл.}$). Сумма объемных концентраций компонентов цементного теста, таким образом, запишется в виде:

$$m_{ц.з} + m_{кл.} + m_{пл.в} + m_{к.в} + m_{в.в.} = 1, \quad (9)$$

где, $m_{пл.в}$, $m_{к.в}$, $m_{в.в.}$ – соответственно объемные концентрации в тесте пленочной воды, капиллярной воды и вовлеченного воздуха.

Рассматривая процесс набора прочности как физический процесс уплотнения структуры камня, прочность "связки" может быть представлена в виде степени заполнения твердой фазой цементного геля доступного ей пространства – параметра Φ , физический смысл которого, тождественен величине Φ_0 в формуле Бабкова (7)

$$\Phi = \frac{m_2 - m_{2л.}}{m_{ц.дпр} + m_{к.с} + m_{пл.с} + m_{воз}}, \quad (10)$$

где $(m_2 - m_{2л.})$ – объем твердой фазы новообразований (цементного геля за вычетом гелевых пор);

$(m_{ц.дпр} + m_{к.с} + m_{пл.с} + m_{воз})$ – пространство, доступное для размещения цементного геля в процессе гидратации.

Принимая объем камня равным объему теста, т.е. приравнивая (8) и (9) после преобразования и подстановки в (10), получаем:

$$\Phi = \frac{m_2 - m_{2л.}}{m_2 + m_{к.л.} + m_{воз}} \quad (11)$$

Прочность связки вычисляется по степенной зависимости:

$$f_{св} = K\Phi^n, \quad (12)$$

где K и n – эмпирические коэффициенты.

Полученные функциональные зависимости были использованы при разработке структурно-механической модели прочности цементного камня, представленной авторами во второй статье настоящего сборника.

Литература

1. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. - М.: Стройиздат, 1989. - 304 с.
2. Пашенко А.А., и др. Теория цемента. Киев, Будівельник, 1991. - 165 с.
3. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне: Физико-химическое бетоноведение - М.: Стройиздат, 1986. - С. 278.
4. Сычев М.М. Теоретические основы применения цементов. Л., ЛГИ, 1986.
5. Тимашев В.В. Влияние физической структуры цементного камня на его прочность. Цемент, 1978, №2, С. 6–8.
6. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. М, Стройиздат, 1981, с.
7. Гранковский И.Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах. К.: Наук. Думка, 1964. - 300 с.
8. Пауэрс Т.К. Физические свойства цементного теста и камня // Четвертый международный Конгресс по химии цемента. - М.: Стройиздат, 1964. - С. 402-438.

9. Чеховской Ю.В., Берлин Л.Е. О кинетике формирования поровой структуры цементного камня. // 6 Международный Конгресс по химии цемента. - М.: Стройиздат, 1976. - Т. 2. - С. 294-297.
10. Шейкин А.Е., Чеховской Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. М, Стройиздат, 1979. - 344с.
11. Шейнфельд А.В. Бетоны повышенной прочности и непроницаемости на портландцементях с добавками микрокремнезема различных ферросплавных производств. Автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. тех. наук. М., 1991.
12. Десов А.Е. Некоторые вопросы структуры, прочности и деформаций бетонов. В кн. Структура, прочность и деформации бетонов. Под ред. Десова А.Е., М., Стройиздат, 1966.
13. Бальшин М.Ю. Докл. АН СССР. 67, 831(1949).
14. Власов А.С. Теоретические основы прочности керамики. М., Моск. хим.-технол. ин-т им. Менделеева, 1982. -С. 48.
15. Бабков В.В. Физико-механические аспекты оптимизации структуры цементных бетонов. Автореф. дисс. на соискание ученой степени док. тех. наук. Л., 1990.
16. Полак А.Ф., Бабков В.В, Андреева Н.З. Вопросы твердения минеральных вяжущих веществ. Уфа.1990.
17. Угинчус Д.А. Бетоны с модифицированной пористостью для водозооэиственных сооружений. Автореф. дисс. на соискание ученой степени док. тех. наук. Л., 1987.
18. Юнг В.Н. Микробетон. Цемент, 1934, №7, С. 6 - 17.
19. Тимашев В.В. и др. Структура цементного камня многолетнего твердения. В кн. Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов. М., Наука, 1986.