

УДК 666.97

Вячеслав Вацлавович БАБИЦКИЙ,
доктор технических наук,
профессор кафедры
"Технология бетона
и строительные материалы"
Белорусского национального
технического университета

Александр Алексеевич ДРОЗД,
кандидат технических наук,
доцент кафедры
"Технология бетона
и строительные материалы"
Белорусского национального
технического университета

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ВОДОЦЕМЕНТНЫХ ОТНОШЕНИЙ

CEMENT STONE CHARACTERISTICS IN THE DOMAIN OF LOW WATER CEMENT RATIO

В статье приведены результаты исследований характеристик цементного камня в области низких значений водоцементных отношений: прочности, пористости, долговечности в связи со степенью гидратации цемента.

This article presents the analysis results of the cement stone characteristics in the domain of a low water-cement ratio: strength, porosity, durability in reference to the degree of cement hydration.

ВВЕДЕНИЕ

Будущее бетоноведения, как составной части строительного материаловедения, вполне конкретно: "...создание материалов с принципиально новыми характеристиками, приближающими их к металлу, керамике и полимерам..." [1]. Реализация этой перспективной задачи весьма сложна. Какими же технологиями располагают ученые-бетоноведы и инженеры нашей страны для достижения этих, казалось бы, "заоблачных" характеристик?

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОСОБО ПЛОТНОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Зададимся вопросом — может ли цементный камень (и, естественно, бетон) по своим характеристикам быть сопоставим с металлом? Имеются различные мнения. Например, в [2] представлена экстраполяция экспериментальных данных, устанавливающих связь пористости цементного камня и его прочности на сжатие (рис. 1). В результате получено, что при нулевой пористости прочность цементного камня может достигать 1370 МПа, что существенно превышает прочностные характеристики, которые имеются в настоящее время. Конечно, с таким подходом можно поспорить, поскольку нулевая пористость цементного камня невозможна даже теоретически — всегда существует гелевая пористость (прямой результат гидратации цемента), равная 25 %–28 %. Однако полученная цифра (1370 МПа) может быть неким ориентиром.

На рис. 1 представлены данные разных исследователей, устанавливающие связь пористости цементного камня с его прочностью, почерпнутые авторами статьи из [3]. На этот же график наложены точки, полученные авторами данной статьи при исследовании свойств цементного камня в области водоцементных отношений 0,14–0,21, изготовленного по технологии сухого формования [4]: прессование сухого вяжущего (портландцемента и молотого клинкера с различной удельной поверхностью), его вакуумирование и водонасыщение деаэрированной водой. Такая, на первый взгляд, несколько сложная технология получения цементного камня обеспечивала изготовление образцов, практиче-

ски лишенных воздуха как свободного, так и адсорбированного на поверхности частиц вяжущего. Получался цементный камень со структурой, близкой к идеальной, что обеспечивало, в сравнении с данными других исследователей, несколько большую прочность материала при равной пористости (см. рис. 1). Таким образом, анализ рис. 1 показывает, что общая тенденция взаимосвязи "пористость цементного камня — прочность" налицо. Отсюда следует основное направление решения поставленной задачи — максимально возможное снижение водоцементного отношения для получения минимальной пористости.

Представленные на рис. 2 данные наглядно отражают неизбежность закона водоцементного отношения — чем ниже величина начального водосодержания цементного теста, тем выше плотность цементного камня и его прочность. Поэтому периодически появляющиеся в последнее время мнения о, якобы, нарушении данного закона в области низких водоцементных отношений не имеют под собой основания. Да, спад прочности при уменьшении В/Ц ниже некоторых значений может иметь место, но обусловлен он не нарушением общей закономерности, а несоответствием средств уплотнения цементного теста его начальному водосодержанию. На рис. 2 представлены данные, отражающие, например, воззрения, изложенные в [5]: "...При В/Ц < 0,23 теоретическая и экспериментальная прочность достигает

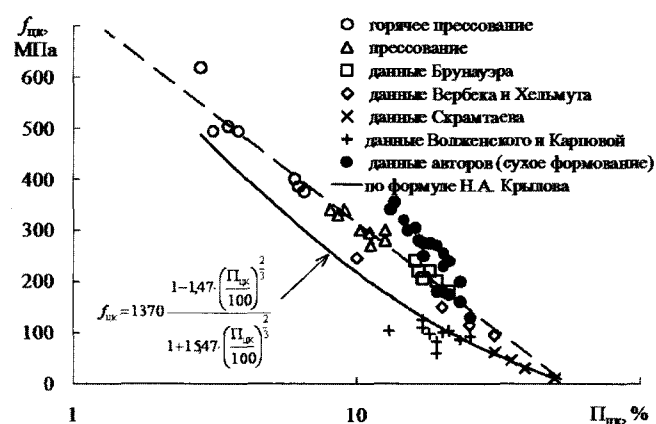


Рис. 1. Зависимость прочности цементного камня от его пористости

максимальных значений. В связи с этим значение $B/C = 0,23$ можно считать оптимальным по прочности...". Нетрудно убедиться, что такой вывод весьма далек от реальности. Можно отметить и такой факт — цементный камень, приготовленный по фильтрационной технологии (отжатие излишков воды из пластичного цементного теста), имеет при прочих равных условиях прочность, меньшую чем при технологии сухого формования, что достаточно просто объясняется наличием ослабляющих структуру материала фильтрационных каналов.

Обработка экспериментальных результатов, представленных на рис. 2, позволила получить аналитическую зависимость для расчета прочности цементного камня $f_{цк}$, МПа, изготовленного по технологии сухого формования, как функцию параметров вакуумирования вяжущего (коэффициент k_b), водоцементного отношения цементного теста $(B/C)_{цт}$, соотношения плотностей вяжущего и воды $\rho_{ц}/\rho_{в}$, степени гидратации цемента α и эмпирических коэффициентов (a, b) :

$$f_{цк} = \frac{1370 \cdot [1 + k_b]}{\left[a \cdot \left(\frac{B}{C} \right)_{цт} - b \right] \cdot \left[1 + \frac{\rho_{ц}}{\rho_{в}} \cdot \left(\frac{B}{C} \right)_{цт} \cdot \frac{1}{\alpha} \right]^{2,7}} \quad (1)$$

Следует отметить, что в области низких водоцементных отношений понятие активности цемента практически теряет свое значение. Что касается степени гидратации цемента, то ее величина, как экспериментально установлено, в целом соответствует теоретическим представлениям Т. К. Пауэрса [6] (рис. 3), что также подтверждается данными других авторов. Из этого следует возможность расчета величины α по разработанным в Республике Беларусь прогнозным моделям. Таким образом, показано, что уже сейчас, развивая разработанные отечественными учеными технологии, можно получать цементный камень со структурой, позволяющей достигать прочности, близкой к прочности стали.

САМОРАЗРУШЕНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Цементный камень, в том числе изготовленный с низким водоцементным отношением, не является полностью инертным материалом. Процессы гидратации цемента, хотя и вялотекущие, длятся (естественно, при наличии влаги) десятилетиями. Отсюда следует закономерный вопрос — если структура цементного камня уже сложилась, "окостенела", то, что может произойти с материалом при дальнейшей гидратации цемента? Куда поступают новообразования? И не произойдет ли нечто, напоминающее сульфатную коррозию бетона, когда образование "цементной бациллы" приводит к разрушению материала благодаря проявлению расклинивающих деформаций с параллельным увеличением объема материала и снижением его прочностных и прочих сопутствующих характеристик?

На возможность возникновения названного явления при относительном водосодержании цементного теста менее 0,63 указывал И. Н. Ахвердов [7]. Основываясь на подобных же теоретических предпосылках, некоторые авторы [8–11] экспериментально подтвердили факт саморазрушения цементного камня, изготовленного с водоцементным отношением ниже определенного критического значения (у каждого исследователя разного) в длительные сроки эксплуатации.

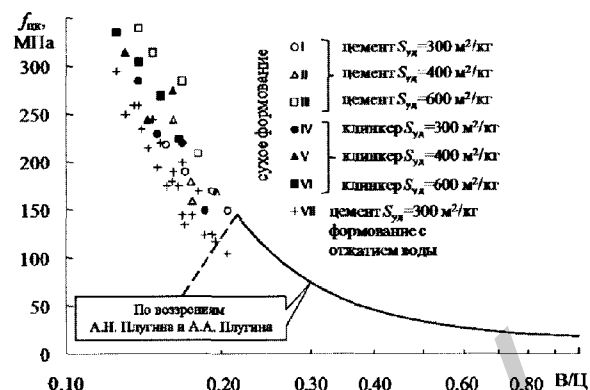


Рис. 2. График влияния водоцементного отношения цементного теста на прочность цементного камня

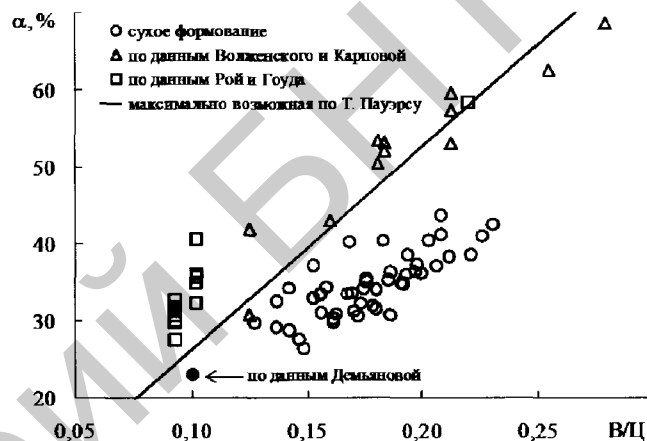


Рис. 3. График влияния водоцементного отношения цементного теста на степень гидратации цемента

Основываясь на воззрениях Т. К. Пауэрса [6] о том, что объем геля в 2,2 раза превышает исходный объем цемента, С. С. Гордон [8] получил формулу, связывающую расход цемента (C — в $\text{кг}/\text{м}^3$) с минимальным водоцементным отношением, при котором в затвердевшем бетоне не возникают большие внутренние напряжения:

$$\left(\frac{B}{C} \right)_{\text{мин}} = 0,335 - \frac{22}{C} \quad (2)$$

В связи с чем, С. С. Гордон сделал вывод, что для высокопрочных бетонов с содержанием цемента 400–500 $\text{кг}/\text{м}^3$ водоцементное отношение не должно быть ниже 0,28–0,29. Для доказательства этого положения С. С. Гордон изготовил посредством прессования при давлении 250 МПа образцы цементного камня с водоцементным отношением, равным 0,10. В месячном возрасте прочность образцов составила 165 МПа, в трехмесячном — только 130 МПа. Этот факт, по мнению автора, и явился ярким свидетельством саморазрушения особо плотного цементного камня.

А. В. Волженский и Ю. Д. Чистов [9] несколько поиному решили обосновать возможность саморазрушения цементного камня, получив формулу для расчета объемной концентрации продуктов гидратации в цементном камне. В результате анализа формулы был сделан вывод, что при водоцементных отношениях 0,35 и ниже разупрочнение начинается при объемной концентрации новообразований 0,70–0,78.

Для фактического доказательства возможного разупрочнения А. В. Волженский и Т. А. Карпова [9, 10] про-

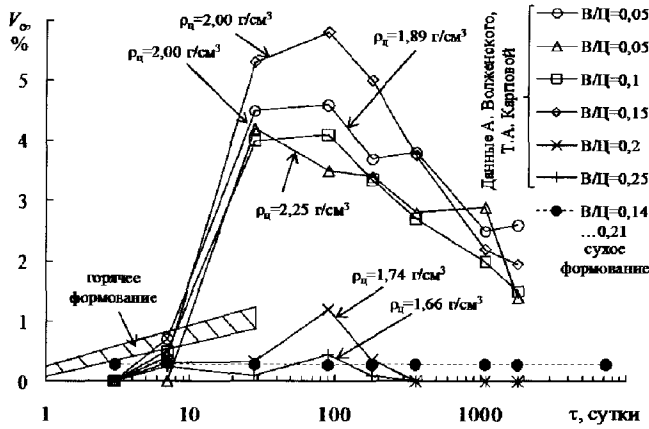


Рис. 4. Кинетика изменения объемных деформаций цементного камня

вели специальные исследования изменения объемных деформаций образцов (рис. 4) и прочности цементного камня в течение 6 лет твердения. Водоцементное отношение варьировалось в достаточно широких пределах, начиная от 0,05 и выше. Цементное тесто, полученное при добавлении к цементу воды в количестве, соответствующем заданному водоцементному отношению, прессовалось при давлении до 250 МПа. Параллельно определялась (прокаливанием цементного камня при температуре 900 °С) степень гидратации цемента по количеству химически связанной воды. Авторы данной статьи хотели бы обратить внимание на очень интересный факт при проведении экспериментальной части: каждая серия образцов характеризовалась не только водоцементным отношением, но и объемной концентрацией цемента. В таблице 1 приведены выборки характеристик цементного камня (сделаны авторами настоящей статьи для обоснования критики использованной методики исследования) из результатов экспериментальных исследований для времени твердения τ; прочности цементного камня $f_{цк}$; степени гидратации цемента и объемной концентрации продуктов гидратации N.

Анализ представленных на рис. 4 графиков ясно показывает проявляющуюся деградацию цементного камня через достаточно короткий срок твердения образцов

в водных условиях. Кинетика изменения прочности цементного камня (на рис. 4 не отражена) в целом соответствует объемным деформациям. Для цемента I вначале наблюдается рост прочности, затем стабилизация (к трем годам водного твердения), а в дальнейшем — падение; для цемента II падение прочности начинается уже через 0,5 года водного твердения, причем абсолютные величины прочности меньше, чем для другого цемента. На основании экспериментов был сделан вывод о возможности падения прочности высокоплотного цементного камня в процессе эксплуатации.

Таким образом, получается, что действительно особо плотный цементный камень, а, следовательно, и бетон, способен со временем деградировать. Означает ли это, что путь, интенсивно развивающийся в последнее время, а именно — получение высокоплотных и высокопрочных бетонов, — тупиковый? И через определенный срок эксплуатации здания, выполненные из такого бетона, разрушатся, а, например, вибропрессованные тротуарные плитки превратятся в горы щебня и песка?

Рассмотрим критически данные, полученные А. В. Волженским с соавторами. По мнению авторов данной статьи, явное саморазрушение кроется в ошибочной технологии изготовления экспериментальных образцов. Да, действительно, образцы изготавливались с очень низким (кажущимся низким!) начальным водо-содержанием, однако при этом и со сравнительно малым удельным содержанием вяжущего (см. таблицу 1). Этот последний параметр позволил авторам данной статьи рассчитать фактическое водоцементное отношение, которое больше кажущегося (см. таблицу 1). Следовательно, в процессе прессования образовывалась не сплошная равномерная структура, а отдельные флоккулы из исключительно плотного цементного камня, произвольно контактирующие между собой, то есть создавалась как бы "решетообразная" система, легко доступная для воды. Об этом косвенно свидетельствует сравнительно низкая прочность цементного камня с В/Ц = 0,05 в возрасте 28 суток твердения — всего лишь около 110 МПа. Поэтому в процессе испытаний сравнительно слабые связи между отдельными флоку-

Таблица 1. Характеристики цементного камня

Ц, кг/м ³	В/Ц		τ, годы	f _{цк} , МПа	α, %	N, см ³ /см ³
	кажущееся	фактическое				
Цемент I: C ₃ S — 54,78 %; C ₂ S — 19,39 %; C ₃ A — 10,98 %; C ₄ AF — 12,41 %; ρ _ц — 3130 кг/м ³						
2250	0,05	0,125	0,25	125,0	30,8	0,67
2250	0,05	0,125	5	103,0	41,9	0,78
2000	0,10	0,181	3	108,0	50,5	0,75
2000	0,15	0,181	3	97,0	53,4	0,74
1740	0,20	0,255	3	100,0	62,5	0,74
Цемент II: C ₃ S — 48,27 %; C ₂ S — 19,239 %; C ₃ A — 10,76 %; C ₄ AF — 15,58 %; ρ _ц — 3160 кг/м ³						
1890	0,05	0,213	0,5	103,0	53,0	0,70
1890	0,05	0,213	1	84,5	57,3	0,71
1890	0,05	0,213	3	59,0	59,5	0,74
2100	0,05	0,160	6	84,0	43,0	0,77
2000	0,10	0,184	3	82,5	52,1	0,75
2000	0,15	0,184	3	64,5	53,1	0,74
1680	0,25	0,279	3	93	68,6	0,71

лами были не способны выдержать значительные внутренние деформации цементного камня, что внешне выразилось в увеличении объемных деформаций до 6 % с последующим падением прочности материала.

Однако имеются иные теоретические воззрения и опытные данные. Сопоставим изложенные выше результаты с данными, описанными в [12], а также представленными в виде обобщенной области на рис. 4 (горячее формование). Нетрудно убедиться, что величины деформаций значительно меньше, чем полученные А. В. Волженским. Авторами данной статьи также были проведены эксперименты по изучению объемных деформаций цементного камня, изготовленного по технологии сухого формования, твердевшего в течение 20 лет в воде. Как оказалось (см. рис. 4), начальный объем образцов сухого формования, сложившийся к первым суткам твердения, в дальнейшем, вплоть до двадцатилетнего возраста, не изменяется. Практически неизменными остаются и прочностные характеристики образцов. Процессы гидратации цемента носят явно затухающий характер. Таким образом, внешне структура цементного камня как бы "застывает". Проведенные эксперименты показывают, что при качественном изготовлении опытных образцов саморазрушение цементного камня отсутствует. Саморазрушается лишь то, что потенциально склонно к разрушению.

Конечно, если принимать, как это описывается в литературе, что степень гидратации цемента близка к 70 % (и может приниматься таковой), то имеется также теоретическая основа для допущения возможности саморазрушения особо плотного цементного камня. Однако если еще раз обратиться к классическим представлениям Т. К. Пауэрса о том, что в области низких водоцементных отношений степень гидратации не является постоянной величиной, а практически линейно снижается с уменьшением начального водосодержания цементного теста, то все "становится на место". Как следует из графика на рис. 3, реальная степень гидратации цемента достаточно близка к теоретически возможной. Продуктов гидратации цемента как раз достаточно, чтобы только заполнить все доступное

пространство. Избытка новообразований нет, и, как еще раз можно подтвердить, имевшая место в опытах [8–11] деградация цементного камня объясняется не повышенной концентрацией продуктов гидратации в свободном пространстве, а некачественной структурой материала.

Интерес к данной проблеме сохраняется и сейчас. Так, например, А. Е. Чуйкин [13] получил, что цементный камень, прессованный (технология фильтропрессования) при давлении 20 МПа, через 3–4 месяца разуплотняется. Разуплотняется также цементный камень с водоцементным отношением 0,18, изготовленный с добавкой С-3.

С другой стороны, В. С. Демьянова [14] изготавливала образцы прессованного цементного камня из цемента с удельной поверхностью 600 м²/кг при водоцементном отношении, равном 0,10. Один год цементный камень твердел в воде при температуре 50 °С, а затем 7 лет — без доступа углекислого газа. Была получена прочность через 1 год — 183 МПа, а через 7 лет — 259 МПа. То есть налицо доказательство — качественный цементный камень не склонен к саморазрушению.

Таким образом, опасения по поводу саморазрушения особо плотного цементного камня и бетона несколько преувеличены. Хотя исследования в этом направлении следует продолжать по причине их исключительной важности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1 Изучены характеристики цементного камня, изготовленного по технологии сухого формования, в области низких водоцементных отношений. Показана возможность получения материала на основе гидравлических вяжущих с прочностью, приближающейся к прочности стали.
- 2 В областях низких начальных водосодержаний цементного теста закон водоцементных отношений сохраняет свою действенность.
- 3 Доказана возможность длительной эксплуатации особо плотного цементного камня без признаков его саморазрушения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малинина, Л. А. Бетонovedение: настоящее и будущее / Л. А. Малинина, В. Г. Батраков // Бетон и железобетон. — 2003. — № 1. — С. 2-6.
2. Крылов, Н. А. Радиотехнические методы контроля качества железобетона / Н. А. Крылов, В. А. Калашников, А. М. Полищук. — Л.: Стройиздат, 1966 — 380 с.
3. Рамачандран, В. Наука о бетоне: физико-химическое бетонovedение / В. Рамачандран, Фельдман, Дж. Бодуэн. — М.: Стройиздат, 1986. — 278 с.
4. Батяновский, Э. И. Особо плотный бетон сухого формования с повышенными эксплуатационными характеристиками / Э. И. Батяновский [и др.]. — Минск: БелНИИНТИ, 1990. — 52 с.
5. Плукин, А. Н. Коллоидно-химические основы прочности и долговечности бетона и конструкций / А. Н. Плукин, А. А. Плукин // Строительные материалы. — 2007. — № 7. — С. 68–71.
6. Физические свойства цементного теста и камня: четвертый Междунар. конгресс по химии цемента: Т. К. Пауэрс. — М.: Стройиздат, 1964. — С. 402–438.
7. Ахвердов, И. Н. Основы физики бетона / И. Н. Ахвердов. — М.: Стройиздат, 1981. — 464 с.
8. О технологии тяжелых долговечных бетонов для сборных изделий: матер. секций VI конференции по бетону и железобетону, подг. ВНИИЖелезобетоном: С. С. Гордон. — М.: Стройиздат, 1966. — С. 29–38.
9. Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества: учеб. для вузов. — 4-е изд. перераб. и доп. — М.: Стройиздат, 1986. — 464 с.
10. Волженский, А. В. Влияние низких водоцементных отношений на свойства камня при длительном твердении / А. В. Волженский, Т. А. Карпова // Строительные материалы. — 1980. — № 7. — С. 18–20.
11. Волженский, А. В. Влияние дисперсности портландцемента и В/Ц на долговечность камня и бетона / А. В. Волженский // Бетон и железобетон. — 1990. — № 10. — С. 16, 17.
12. Оптимизация прочности цементного теста: шестой Междунар. конгресс по химии цемента: Д. М. Рой, Г. Р. Гоуда. — М.: Стройиздат, 1976. — Т. 2. — С. 310–315.
13. Чуйкин, А. Е. Структура, прочность и долговечность материалов на основе прессованных цементных композиций: автореферат / А. Е. Чуйкин. — Самара, 2000. — 23 с.
14. Демьянова, В. С. Методологические и технологические основы производства высокопрочных бетонов с высокой ранней прочностью для беспрогретных и малопрогретных технологий: автореферат / В. С. Демьянова. — Пенза, 2002. — 43 с.

Статья поступила в редакцию 06.01.2011.