

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Пензенский государственный университет  
архитектуры и строительства»  
(ПГУАС)

Н.И. Макридин, И.Н. Максимова

# **СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Пенза 2013

УДК 691.3:666.94.972:620.18:539

ББК 65.9(2)304.19

M16

*Монография подготовлена в рамках реализации проекта  
«ПГУАС – региональный центр повышения качества подготовки  
высококвалифицированных кадров строительной отрасли»  
(конкурс Министерства образования и науки Российской Федерации –  
«Кадры для регионов»)*

Рецензенты: кафедра «Строительные материалы» Нижегородского архитектурно-строительного университета (зав. кафедрой доктор технических наук, профессор В.П. Сучков); доктор технических наук, профессор В.Л. Хвастунов (Пензенский государственный университет архитектуры и строительства)

**Макридин Н.И.**

M16 Структура и механические свойства цементных дисперсных систем: моногр. / Н.И. Макридин, И.Н. Максимова. – Пенза: ПГУАС, 2013. – 340 с.  
ISBN 978-5-9282-0999-5

Анализируется структурообразование цементного камня и развиты представления о его реальной структуре с учетом размеров блоков мозаики. Установлены деформативные особенности цементного камня, цементно-песчаного раствора, пористых и плотных заполнителей при различных напряженных состояниях. Определены силовые и энергетические критерии разрушения по полностью равновесным диаграммам деформирования для бетонов конструкционного назначения. Обоснована сущность кинетических процессов, происходящих при деформировании и разрушении цементных композитов по амплитудно-энергетическому распределению импульсов сигнала акустической эмиссии на равновесной диаграмме нагружения.

Монография подготовлена на кафедре «Технологии строительных материалов и деревообработки» и предназначена для научных и инженерно-технических работников, занимающихся изучением и разработкой композиционных строительных материалов, аспирантов и студентов вузов, обучающихся по направлению «Строительство».

ISBN 978-5-9282-0999-5

© Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2013

© Макридин Н.И., Максимова И.Н., 2013

## О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ .....	6
Глава 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ ГИДРАТАЦИИ, ТВЕРДЕНИЯ И КОНСТРУКЦИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....	8
1.1. Гидролиз, гидратация, структурообразование и твердение цементных дисперсных систем .....	8
1.2. Фазовый состав и дисперсно-кристаллитная структура цементного камня .....	14
1.3. Собственные деформации и напряжения структур цементного камня .....	25
1.4. Конструкционная прочность и основные положения механического поведения цементных систем .....	30
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИК КАЧЕСТВА ДИСПЕРСНО-КРИСТАЛЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ .....	41
2.1. Структурообразование цементного камня на основе клинкерных минералов и промышленного портландцемента .....	41
2.2. Влияние химических добавок на модифицирование структуры ГСК .....	55
2.3. Процедура дозирования химической добавки и фазовый состав цементного камня .....	60
2.4. Оценка параметров качества дисперсно-кристаллитной структуры цементного камня .....	71
Глава 3. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ .....	75
3.1. Зависимость свойств цементного камня водного твердения от В/Ц отношения и возраста .....	75
3.2. Влияние добавок, модифицированных ГСК, как затравок кристаллизации и структурообразования, на синтез прочности цементного камня [9] .....	87
3.3. Параметры качества долговременной прочности модифицированной структуры цементного камня .....	98
3.3.1. Фактор времени в формировании фазового состава структуры цементного камня .....	98
3.3.2. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня .....	105
3.3.3. Параметры качества долговременной прочности .....	109

3.3.4. Трещиностойкость и идентификация процесса разрушения структуры цементного камня .....	116
3.4. Прочность, деформативность и структурные изменения цементного камня в процессе нагружения.....	126
3.5. Влияние минеральных наполнителей на механическое поведение цементных систем.....	129
3.6. Влияние крупности кварцевых песков и Ц/П отношения на прочность, деформативность и структурные изменения цементных систем.....	140
Глава 4. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ И ПЛОТНЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ.....	149
4.1. Пористость заполнителей.....	149
4.2. Кристаллическая фаза пористых заполнителей.....	156
4.3. Аморфная фаза пористых заполнителей .....	164
4.4. Влажностные деформации искусственных пористых заполнителей.....	170
4.5. Деформативность и прочность керамзитового гравия при осевом сжатии.....	179
4.6. Механические свойства керамзитового гравия при осевом растяжении .....	186
4.7. Деформативность и прочность термолита из опоки .....	191
4.8. Механические свойства природных заполнителей .....	195
4.9. Однородность свойств керамзитового гравия.....	213
Глава 5. ДЕФОРМАЦИИ И НАПРЯЖЕНИЯ В СТРУКТУРЕ ЦЕМЕНТНОГО КОМПОЗИТА .....	221
5.1. Экспериментальная оценка гипотезы обжата пористого заполнителя .....	221
5.2. Расчетное определение собственных структурных напряжений в модели бетона.....	227
5.3. Исследование напряженно-деформированного состояния структуры бетона на моделях.....	232
Глава 6. ДЕФОРМАТИВНОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ БЕТОНОВ ПРИ НАГРУЖЕНИИ.....	249
6.1. Механическое поведение конструкционного керамзитобетона при осевом сжатии.....	249
6.2. Изменение структурных и прочностных характеристик керамзитобетона при циклическом воздействии оложительных температур .....	255
6.3. Влияние возраста и условий длительного нагружения на изменение деформативности и прочности керамзитобетона....	259
6.4. Деформативность и прочность конструкционного термолитобетона .....	264

6.5. Зависимость параметров разрушения цементных композитов от их состава и структуры.....	271
6.5.1. Влияние вида природных песков на параметры разрушения цементных композитов.....	272
6.5.2. Параметры разрушения мелкозернистых бетонов на плотных и пористых заполнителях.....	276
6.5.3. Влияние химических добавок на структуру и параметры разрушения мелкозернистых бетонов.....	277
Глава 7. ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ (ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ) КОНСТРУКЦИОННЫХ БЕТОНОВ ПРИ РАВНОВЕСНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ.....	288
7.1. Анализ разрушения керамзитобетона по полностью равновесным диаграммам деформирования.....	291
7.2. Анализ разрушения термолитобетона по полностью равновесным диаграммам деформирования.....	298
7.3. Анализ разрушения керамзитобетона с демпфирующими добавками.....	310
7.4. Анализ разрушения тяжелого и особо тяжелого бетона по полностью равновесным диаграммам деформирования.....	313
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	316
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	319

## ВВЕДЕНИЕ

Как известно, основной задачей современной науки о материалах является создание материала с определенными свойствами. Для строительных материалов конструкционного назначения, к которым относится, прежде всего, бетон, таким свойством является конструкционная прочность, так как прочность цементного камня и бетона – это важнейший показатель качества их структуры, определяющий практически все остальные свойства этих материалов и, следовательно, область их применения.

Конструкционная прочность – это комплексная механическая характеристика, включающая сочетание критериев прочности, надежности и долговечности, которые составляют основу качества материала, изделия, конструкции и сооружения в целом.

Распространенная в настоящее время оценка качества бетона и цементного камня, в том числе, надежности, основана на измерении механической прочности по методикам соответствующих ГОСТ. Вместе с тем известно, что механические характеристики являются малоэффективными параметрами состояния при диагностике конструкционных материалов, так как не учитывают изменения прочностных и деформативных свойств бетонов под влиянием временных процессов микротрещинообразования при нагружении [1, 2].

Проблема качества бетонов приобретает особую остроту и актуальность в современных экономических условиях, характеризующихся, с одной стороны, увеличением стоимости энергетических и материальных ресурсов, а с другой, в связи с интенсивной разработкой и практическим внедрением в строительную практику так называемых высококачественных бетонов высокой и особо высокой прочности, для которых оценка действительных предельных состояний структуры приобретает особую научную и практическую значимость, так как из механики материалов известно, что высокопрочные материалы обладают малой трещиностойкостью (вязкостью разрушения) и остаточной прочностью при наличии дефектов структуры.

Полная и действенная программа оценки материалов должна давать информацию, необходимую для прогнозирования с достаточной точностью срока службы и вероятности его разрушения с учетом всех факторов, влияющих на возможное поведение материала при эксплуатации [3].

Повышения качества бетона и эффективности конструкций на его основе можно достичь как оптимизацией его структуры, так и уточнением уже имеющихся или введением новых характеристик материала, позволяющих совершенствовать методы проектирования и расчета как конструкций, так и технологий производства последних, и, тем самым, более полно использовать конструкционные возможности бетона.

В основе развития науки о материалах, их технологии и производства, расчета и конструирования лежат методы испытаний. Основной целью испытания материалов является описание их свойств по характерным признакам и выражение этих признаков в количественной форме в виде определенных параметров, которые лежат в основе выбора, в частности, конструкционных материалов для какой-либо определенной цели. В этой связи мера достоверности теории полностью зависит от идейной полноценности и точности эксперимента, положенного в ее основу, и от адекватного отображения результатов этого эксперимента в математическом аппарате теории через определяющее уравнение [4].

Поэтому изучение и разработка процесса структурообразования цементного камня и бетонов на его основе и новых методов исследования их структуры и механического поведения под нагрузкой имеет важное значение и будет способствовать развитию науки о бетоне.

Одним из путей дальнейшего выяснения природы механического поведения бетона под нагрузкой может служить новый подход к проблеме прочности, в основе которого лежит детальное изучение самого процесса разрушения с позиций физики и механики разрушения, так как истинная природа этого хорошо известного явления выяснена далеко не полностью.

Концепция механики разрушения заключается в том, что разрушение твердого тела под нагрузкой происходит в результате развития в нем реальных дефектов.

Поскольку между структурой и параметрами механики разрушения существует тесная физическая связь, то можно найти новые более дифференцированные и очень эффективные характеристики поведения материалов под нагрузкой, поэтому методы механики разрушения все шире начинают применять для оценки качества конструкционных материалов и оптимизации их механических свойств. По мере улучшения понимания этой физической связи такие испытания приобретают большую индивидуальность и достоверность.

Таким образом, работа посвящена актуальной теме современного строительного материаловедения – проблеме прочности и разрушения модифицированной добавками гидратационной структуры цементного камня и конструкционных бетонов, и в частности, вопросам формирования важнейших параметров долговременной механической прочности – силовым, деформационным и энергетическим характеристикам трещиностойкости (вязкости разрушения), изучению самого процесса разрушения в реальном масштабе времени, оптимизации структуры и механических свойств с целью повышения сопротивления модифицированной структуры цементного камня и бетона стабильному и нестабильному развитию трещиноподобных дефектов под нагрузкой.

# Глава 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ ГИДРАТАЦИИ, ТВЕРДЕНИЯ И КОНСТРУКЦИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

## 1.1. Гидролиз, гидратация, структурообразование и твердение цементных дисперсных систем

По современным представлениям, схватывание и твердение цементно-водных систем представляет собой совокупность последовательных процессов, связанных с образованием гидратов и возникновением структуры.

Более ста лет назад (1887 г.) Ле Шателье положил начало систематическому изучению как строения минеральных вяжущих, так и вопросам их взаимодействия с водой, то есть гидратации и твердения.

К началу двадцатого века четко оформились две физико-химических теории схватывания и твердения, связанные с именами Ле Шателье и Михаэлиса [5], в основу которых были положены представления о том, что всякое вяжущее вещество растворяется в воде, образует насыщенный раствор, и, вследствие его пересыщения по отношению к возникающим продуктам гидратации, последние, по Ле Шателье, выделяются в виде кристаллов новообразований, которые во взаимодействии и создают структуру твердения; не отрицая указанного пути создания прочного кристаллического сростка, Михаэлис (1893г.) считал, что гораздо более важным обстоятельством для объяснения водостойкости цементов является гелеобразование при твердении цемента.

Противоречивость физико-химических воззрений по вопросу схватывания и твердения вяжущих пытался сблизить А.А. Байков. В работе [6] он высказал соображение о том, что первоначальное растворение после пересыщения смещается переходом системы в коллоидное состояние. А.А. Байков [6] рассматривал процесс твердения как единый кристаллохимический процесс, имеющий несколько стадий: растворение, образование коллоидных продуктов за счет топохимической реакции и, наконец, период кристаллизации.

Отмеченные воззрения легли в основу кристаллизационной теории Ле Шателье и так называемой «коллоидной» теории Михаэлиса.

Спор сторонников противоборствующих теорий, подтверждающих в деталях ту или другую теории твердения, продолжался до тех пор, когда был установлен научный факт, что кристаллы могут иметь коллоидные размеры.

Затем, как отмечено в работе [7], вопрос о процессах твердения приобрел другой аспект: является ли процесс твердения кристаллизационным (сквозьрастворным) или топохимическим?



Последующее развитие теории отмечено повышенным вниманием к сопровождающим процесс твердения физическим явлениям. Можно отметить, что влияние физических факторов на свойства и структуру цементного теста и камня впервые строго научно было рассмотрено в работах [8...10].

Новые представления о процессах гидратационного твердения вяжущих веществ были внесены работами П.А. Ребиндера и его школы. С точки зрения физико-химической механики, разработанной П.А. Ребиндером, в основу теории твердения кладется принцип структурообразования.

Здесь уместно отметить, что образование структуры твердеющих систем на основе портландцемента является центральным вопросом физико-химической механики [11]. В самом обобщенном виде структура означает совокупность развивающихся свойств материала, обуславливающих его способность сопротивляться воздействию внешних сил вплоть до разрушения. В более узком смысле она дифференцируется по трем признакам: 1) структура вещества, определяющаяся химическим и минералогическим составом и не зависящая от геометрических свойств системы; 2) структура системы (порового пространства), характеризующаяся совокупностью геометрических свойств; 3) структура связей, обуславливающаяся как структурой вещества, так и структурой порового пространства [12].

Обычный цементный клинкер содержит 70...80 % безводных силикатов кальция, гидролиз и гидратация которых сопровождаются появлением свободного гидроксида кальция,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , взаимодействующего с  $\text{SiO}_2$  и определяющего вяжущие свойства цемента. Образующиеся при этом синтетические гидросиликаты кальция (ГСК) являются главным связующим компонентом и носителем механической прочности композиционных материалов на основе цементной дисперсной системы.

Процессы гидратации и твердения клинкерных минералов очень сложны. Под гидратацией принято понимать взаимодействие частиц исходного цемента с водой, которая складывается из элементарных стадий – смачивания, адсорбции, растворения, диффузии, собственно химической реакции зародышеобразования и образования гидратов, осложненной для полиминеральных вяжущих практическими условиями протекания процессов за счет взаимного влияния минералов друг на друга и создания структуры с определенными физико-механическими свойствами.

Твердение цементного камня – сложное явление, связанное с комплексом процессов химического и физического характера. Физико-химические процессы, протекающие при твердении вяжущих, приводят к образованию прочного кристаллического сростка. Возникновение такого сростка закономерно сопровождается деструктивными явлениями, вызванными нарушениями контактов срастания в процессе развития отдельных составляющих структуры [13].

Современные исследования процессов гидратации и твердения отличаются глубоким проникновением в механизм элементарных стадий

названных выше процессов, а исследование реакции гидратации вяжущих веществ на ионном уровне является наиболее плодотворным и актуальным направлением [14].

Вопрос о взаимодействии вяжущего с водой получил освещение в многочисленных трудах отечественных и зарубежных исследователей, в которых показано, что с момента затворения водой компонентов бетонной смеси в ней параллельно протекает ряд сложных химических, физико-химических и физико-механических превращений, тесно связанных друг с другом и оказывающих непосредственное влияние на формирование фазового состава и структуры бетона [15...24].

Итак, процесс твердения – это совокупность сложных и многообразных физико-химических превращений, результатом которых является существенное изменение структурно-механического состояния цементной дисперсной системы. Изучение химической гидратации чистого цемента (без заполнителя) почти всегда более целесообразно, отмечает Х. Тейлор [25].

На рис. 1.1 представлена схема процесса гидратации цемента и развитие структуры цементного теста по данным работ [22, 26, 27].

Из схематизации механизма твердения следует, что химическая реакция является первопричиной развития последующих физических изменений и превращений твердеющего материала: продукты гидратации и гидролиза являются как бы “полуфабрикатами”, способными к последующему структурообразованию [28].

Между дисперсной частицей и окружающей ее сольватной оболочкой развиваются диффузные процессы, которые на определенной стадии развития приводят к образованию вокруг непрореагировавшей части цементного зерна гелеобразных оболочек, которые со временем способны стареть, загустевать [8, 29, 30].

При дальнейшем взаимодействии химически активной дисперсной фазы и дисперсионной среды продолжается химическое и физическое связывание влаги – накопление продуктов реакции (рис. 1.1, в), которое отождествляют с ростом прочности твердеющей системы. Однако, главная причина роста прочности, по мнению [27, 29, 31, 32], – это замещение адгезионных и когезионных контактов электростатической и электромагнитной природы (силы дальнего действия) кристаллизационными контактами (силы короткого действия), которые образуются вследствие наличия ненасыщенных поверхностных валентных сил (рис. 1.1, б).

Итак, структурообразование портландцемента при твердении является сложным, многообразным процессом, определяемым комплексом изменений различных свойств системы (рис. 1.1, а), в котором развитие кристаллизационной структуры сопровождается деструктивными явлениями, проявляющимися как нарушение контактов срастания, особенно в условиях кристаллизации новообразований в малых объемах при недостаточном

количестве воды. В результате одни кристаллы препятствуют росту других, что приводит к развитию отрицательных напряжений [30, 33, 34].

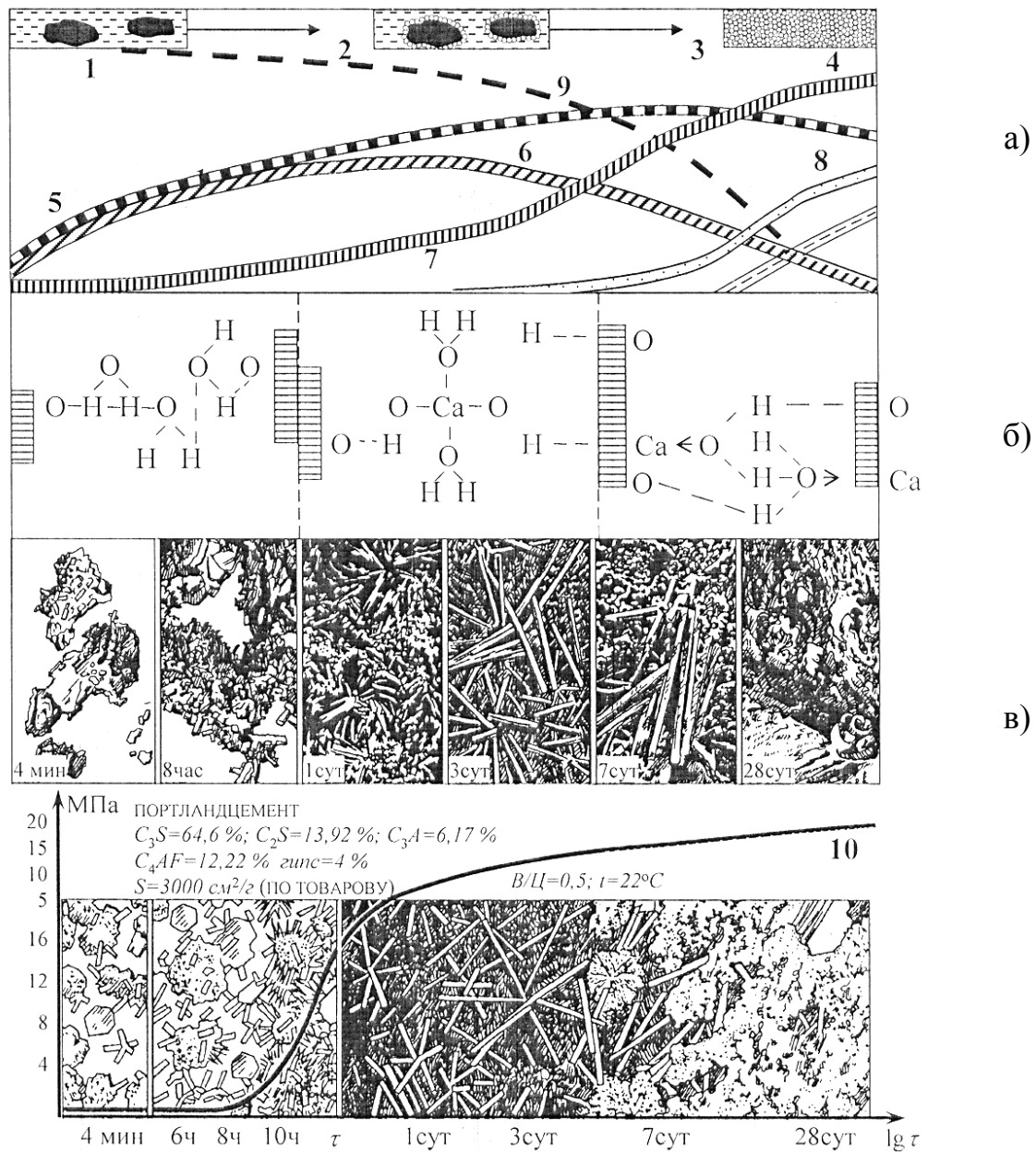


Рис. 1.1. Схема механизма твердения минеральных вяжущих материалов и электронно-микроскопические снимки по данным работ [26] (а), [27] (б), [22] (в):

- 1 – неустойчивая структура; 2 – формирование основной структуры;
- 3 – уплотнение структуры; 4 – стабильная структура; 5 – образование длинных кристаллов; 6 – этtringит; 7 – образование коротких волокон;
- 8 – моносульфат; 9 – пористость; 10 – прочность

Обобщение результатов исследований закономерностей структурообразования и твердения приводит к выводу, что собственно твердение как процесс образования и развития капиллярно-пористой структуры материала может протекать только по достижении системой «минеральное вяжу-

щее – вода» определенных специфических условий, которые различными исследователями трактуются по-разному. Например, по Ле Шателье, это степень пересыщения раствора, по А.Ф. Полаку и В.Б. Ратинову [35...38], это порог коагуляции, по М.М. Сычеву [27, 32] – «условия стеснения» и др.

Из анализа результатов исследований закономерностей структурообразования и твердения минеральных вяжущих веществ, полученных как отечественными, так и зарубежными исследователями, можно выделить два основных направления в трактовке рассматриваемой проблемы. Одно направление работ посвящено изучению названных закономерностей и рассмотрению поведения вяжущих в прочностном аспекте (т.е. с точки зрения процесса твердения). Другое направление представлено более скромно работами, связанными с изучением химической природы вяжущих веществ, и химических процессов, обуславливающих твердение (химический аспект), несмотря на то, что на первых порах становления науки о вяжущих веществах было выдвинуто несколько теорий, базирующихся в основном на чисто химических представлениях. Вероятно, это обусловлено тем, что химия в те времена не имела еще необходимой теоретической базы, позволяющей объяснять с позиций химии механические свойства системы (процессы схватывания и твердения) [39].

Вместе с тем, как отмечено в работах [14, 39], коллоидная теория твердения Михаэлиса не может решить, а кристаллизационная теория Ле Шателье не ставит задачу глубокого изучения процесса химического превращения, происходящего с неорганическими вяжущими веществами. Рассмотрение химических превращений также не является прямой задачей физико-химической механики.

Из работ отечественных исследователей, отражающих химический аспект процессов схватывания и твердения, следует отметить [14, 32, 39...41].

Так, по мнению [39], процесс твердения при всех условиях сводится к основным химическим реакциям: сорбции катионов кальция по механизму ионного обмена полисилоксаном и молекулярным реакциям поликонденсации и деполимеризации полисилоксана в присутствии ионов кальция в растворе. Реакция гидролитической деполимеризации проявляется в разрыве связей Si-O-Si под влиянием раствора гидроксида кальция. Образующаяся ортокремниевая кислота неустойчива и, конденсируясь в водной среде, в присутствии ионов кальция, превращается в полисилоксанат кальция, то есть реакции деполимеризации и поликонденсации идут одновременно, но с приматом реакции деполимеризации.

В.Ф. Журавлев [40] показал, что вяжущие вещества – это обширный класс соединений, в которых свойства «вязать» проявляются периодически в согласии с периодическим законом Д.И. Менделеева.

Идеи В.Ф. Журавлева получили развитие в работе Н.А. Мощанского [41], который показал, что вяжущие свойства определяются не только

размерами ионов, но также их зарядами, степенью поляризации, координацией и геометрическими факторами.

М.М. Сычев [32] рассматривает возникновение структуры при твердении как образование твердого тела путем конденсации дисперсных частиц, связывая этот процесс при малом количестве воды с наличием полярных групп и «стесненным» состоянием, когда могут проявляться межмолекулярные силы дальнего действия. Дальнейшее упрочнение результируется как переход части адгезионных контактов электромагнитной и электростатической природы в кристаллизационные валентной природы, что и определяет химический аспект твердения.

По И.Н. Ахвердову [15], кинетика упрочнения цементного камня может быть представлена в виде процесса, обусловленного увеличением количества и сближением субмикрочастиц, что сопровождается «постепенным» утоншением прослоек жидкости между ними и возрастанием сил связи (преимущественно, ионных), при этом интенсивность сил притяжения (связей) между отдельными кристаллическими агрегатами и кристаллогидратами зависит от химического потенциала минералов цемента, составляющих субмикрочастицы и взаимодействующие с ними жидкости.

Автор работы [42] полагает, что кинетика роста прочности цементного камня представляется как постепенный переход по мере сближения кристаллических образований от диполь-дипольной к ион-дипольной и ион-ионной связи. При этом существенное влияние на процесс твердения оказывают также внешние факторы: водоцементное отношение, температура, влажность среды, внешнее давление, что получило отражение в многочисленных работах.

Обстоятельный обзор химических представлений по кинетике образования ГСК и механизму схватывания и твердения портландцемента представлен в работе [14]. Вернигорова В.Н. отмечает, что взаимодействие кремнезема с Са-О в системе СаО-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O подробно исследовал еще Ле Шателье, который показал, что известь поглощается коллоидным кремнеземом с образованием ГСК в осадках переменного состава, а еще раньше в 1892 г. Михаэлис высказал мнение, что образующиеся при гидратации ГСК не обладают точным стехиометрическим составом, а являются смешанными гелями, которые содержат гидраты кремнезема, глинозема, Fe(OH)<sub>3</sub> и адсорбирующие СаО.

ГСК – это продукт взаимодействия дальтонинов – молекул H<sub>2</sub>O, катионов Са<sup>2+</sup>, анионов SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, ионов OH<sup>1-</sup>, молекул или ионов добавок с бертоллидами, какими являются силикаты кальция в портландцементе. Образование ГСК – это подлинно химический процесс, который, как и все химические процессы, является процессом активированным, т.е. требующим для своего протекания определенной энергии активации.

Таким источником энергии активации, по [14], является самопроизвольно протекающая необратимая реакция диссоциации воды на

поверхности частиц бертоллида. При замешивании портландцемента с водой полярные молекулы воды атакуют кислотные и основные центры минералов вяжущего. Происходит расслабление и разрыв химических связей и диссоциация воды с образованием активных частиц, свободных атомов водорода  $\dot{H}$  и свободных радикалов  $OH\dot{H}$ , а также ионов  $H^{1+}$  и  $OH^{1-}$ . Реакция диссоциации воды является базисной экзотермической реакцией, питающей энергией все процессы, что соответствует концепции П.Г. Комохова [43] о роли воды как энергетически активно действующего силового источника в процессах гидратации и синтеза прочности цементного камня.

По мнению [39], в большинстве работ, посвященных химии и физико-химии цементов, говорится о механизме твердения (о механизме гидратационного твердения) неорганического вяжущего вещества. При таком рассмотрении химизм процессов взаимодействия вяжущего с водой отодвигается на второй план. В этой связи следует отметить слова Г. Кюля [44], сказанные им восемьдесят лет назад, «внимание неискушенного наблюдателя в процессе твердения вяжущих веществ привлекают не столько химические реакции, вызывающие этот процесс, сколько физическое их следствие – превращение в камневидное тело».

В работе будут рассмотрены некоторые химические превращения, определяющие процесс твердения портландцемента.

## 1.2. Фазовый состав и дисперсно-кристаллитная структура цементного камня

Ценность портландцемента как вяжущего вещества заключается в том, что он является метаустойчивым продуктом, полученным, как известно, из устойчивых природных горных пород. В метаустойчивости цемента уже заложено превращение при взаимодействии с водой в более устойчивое состояние, то есть его подчиненность законам физико-химического равновесия, так как любое превращение легче всего протекает в системах, наиболее далеких от состояния равновесия. При гидратации цемента происходят тесно переплетенные процессы возникновения, изменения и разрушения его минералов, направленные на установление химического равновесия в цементном камне [45].

Взаимодействие портландцемента с водой приводит к образованию новых гидратных веществ. Фазовый состав этих новообразований зависит от многих факторов: химического и минералогического состава цементов, температуры твердения, соотношения между твердой и жидкой фазами, а также от ряда других факторов.

Технические свойства получающегося цементного камня сильно зависят от его фазового состава. Изменяя последний с помощью тех или иных технологических факторов, можно регулировать и управлять свойствами цементного камня, а также композиционными материалами на его основе.

Рассматривая гидратацию цемента как химический процесс, следует отметить, что, в первую очередь, возникает алюминатная фаза из  $C_3A$ , так называемая «алюминатная структура», предопределяющая схватывание цементного теста. Затем начинают возникать продукты гидратации из минералов  $C_3S$  и  $C_2S$ , которые образуют гомогенный чрезвычайно тонкопористый ворс из очень малых кристаллов, то есть возникают ГСК, формирующие так называемую силикатную структуру [46].

Многочисленными исследованиями показано, что главными носителями механической прочности цементного камня являются продукты гидратации  $C_3S$  и  $C_2S$ , то есть гидросиликаты кальция. По современным данным, изменение условий протекания реакций приводит к образованию ГСК переменного состава. В конечном результате состав полностью гидратированного цементного порошка может быть в основном представлен как совокупность следующих новообразований: 1) гидрат окиси кальция, 2) гидросиликат  $C_2SH_2$  с возможной примесью тоберморитоподобных гидросиликатов кальция серии  $CSH(B)$ , 3) гидросульфоалюминат кальция и его твердый раствор с гидросульфферритом, 4) гидроалюминат кальция с основностью не менее  $3CaO \cdot Al_2O_3$ , 5) гидро-алюмоферрит кальция [44].

В процессе изучения ГСК разные исследователи неодинаково обозначали полученные ими продукты. Полукристаллические и аморфные фазы ГСК имеют общее обозначение C-S-H с черточками между символами, которые показывают, что никакого определенного состава не подразумевается. Хорошо образованные кристаллические фазы C-S-H имеют более точное обозначение C-S-H(I), если  $C/S=0,8 \div 1,5$ , или  $CSH(B)$  при  $C/S=0,8 \div 1,33$ , или C-S-H(II), если  $C/S > 1,5$ .

В работе [14] отмечено, что в настоящее время в системе  $CaO-SiO_2-H_2O$  получено и изучено не менее 24 индивидуальных ГСК, из которых около 15 встречаются в виде природных минералов. Почти каждой индивидуальной фазе соответствует несколько разновидностей. Все они отличаются друг от друга химическим составом, структурой и, в связи с этим, физико-химическими и другими свойствами. Нестехиометричность и переменный состав ГСК позволяют считать, что все ГСК являются членами непрерывного ряда твердого раствора внедрения с переменным числом атомов в элементарной ячейке:  $0,5 \div 3,0CaO \cdot 0,5 \div 2,0SiO_2 \cdot 0,15 \div 2,0H_2O$ . При изменении условий ГСК переходят из одного вида в другой. Это значит, что ГСК являются метастабильными соединениями переменного состава, бертоллидами, по Н.С. Курнакову [47].

В многочисленных работах как зарубежных, так и отечественных исследователей достаточно подробно изучена кристаллохимическая структура ГСК с позиций различия кремне-кислородного мотива, при этом химическая специфика ГСК не отражается.

По мнению В.Н. Вернигоровой [14], такой подход к проблеме не отвечает на вопросы: 1) почему в системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  возможно образование разнообразных кристаллических структур, 2) почему так велико влияние на процессы образования ГСК условий кристаллизации: температуры, отношения  $\text{Ca/Si}$ ,  $\text{B/T}$ , природы кремнеземистой составляющей и др., хотя понимание этих вопросов очень важно. Установление химической природы ГСК имеет существенное значение для выяснения механизма образования их и их вяжущих свойств.

Высокую реакционную способность нестехиометрических соединений ГСК можно объяснить с позиций химической теории фаз переменного состава, согласно которой нестехиометрические соединения – это фазы, содержащие элементы с непрерывно изменяющейся под влиянием факторов равновесия валентностью. В качестве исходных активных веществ ГСК выступают нестехиометрические соединения: оксид  $\text{SiO}_2$ , оксид  $\text{Ca}$ , минералы  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$  и вода  $\text{H}_2\text{O}$ , которые являются бертоллидными фазами. В основе реакционной способности бертоллидных фаз лежит изменение валентности элементов, образующих фазы. Именно поэтому бертоллидные фазы являются более реакционно-способными, чем соединения постоянного состава, в отношении образования более сложных фаз на своей основе. Участвуя в сложных химических превращениях, они являются своеобразными «передатчиками» свойств тех не существующих в чистом виде соединений, которые являются их основой. Сочетание различных форм валентности элементов делает фазу не только более реакционноспособной, но и более устойчивой в отношении изменения значений факторов равновесия в значительном диапазоне.

Возникающие при твердении цементного теста гидратированные ГСК, как правило, имеют сложную кристаллическую структуру. Наиболее полное представление о фазовом составе ГСК дает прецизионный рентгеновский анализ, дающий на рентгенограммах большое число дифракционных отражений, сопровождаемых заметным фоном создаваемого аморфными (плохо закристаллизованными) составляющими новообразований, что осложняет расшифровку ионизационных рентгенограмм. Оценка фазового состава рентгеноструктурным анализом позволяет использовать этот метод для прямого изучения скоростей гидратации, что впервые было использовано Х.Ф.У. Тейлором [48].

На рис. 1.2 и 1.3 показаны как эталонные дифракционные кривые соответственно минералов портландцементного клинкера и гидросиликатов кальция [34], которые могут быть положены в основу сравнения расшифровки фазового состава новообразований по ионизационным рентгенограммам модифицированных химическими добавками гидратационных структур цементного камня, полученных в данном исследовании.



Чтобы подчеркнуть наличие в цементном камне кристаллической фазы в виде кристаллитов коллоидных размеров  $50\div 500 \text{ \AA}$  и пор размером того же порядка, используют термин «дисперсно-кристаллитная структура».

В феноменологических (экспериментальных) зависимостях, рассматривающих связь структуры с прочностью цементного камня, одним из основных факторов, определяющих прочность, является общая пористость искусственного камня. Связи же дисперсно-кристаллитной структуры цементного камня с прочностью не уделяется должного внимания. Вместе с тем, субмолекулярная гетерогенность структуры цементного камня, то есть наличие в ней блоков мозаики  $L_d$  (кристаллитов), различающихся атомным строением, степенью упорядоченности, ориентацией, размерами, плотностью дислокаций, является причиной локальных перенапряжений в структуре цементного камня.

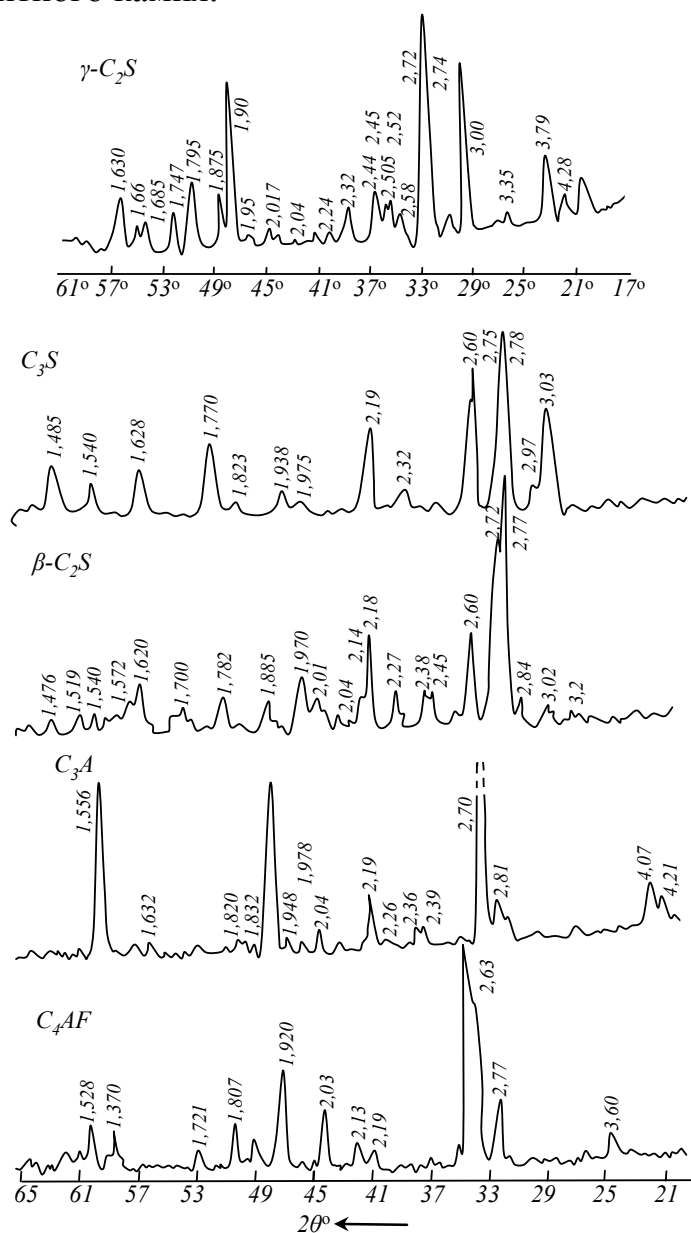


Рис. 1.2. Дифракционные кривые минералов портландцемента [34]

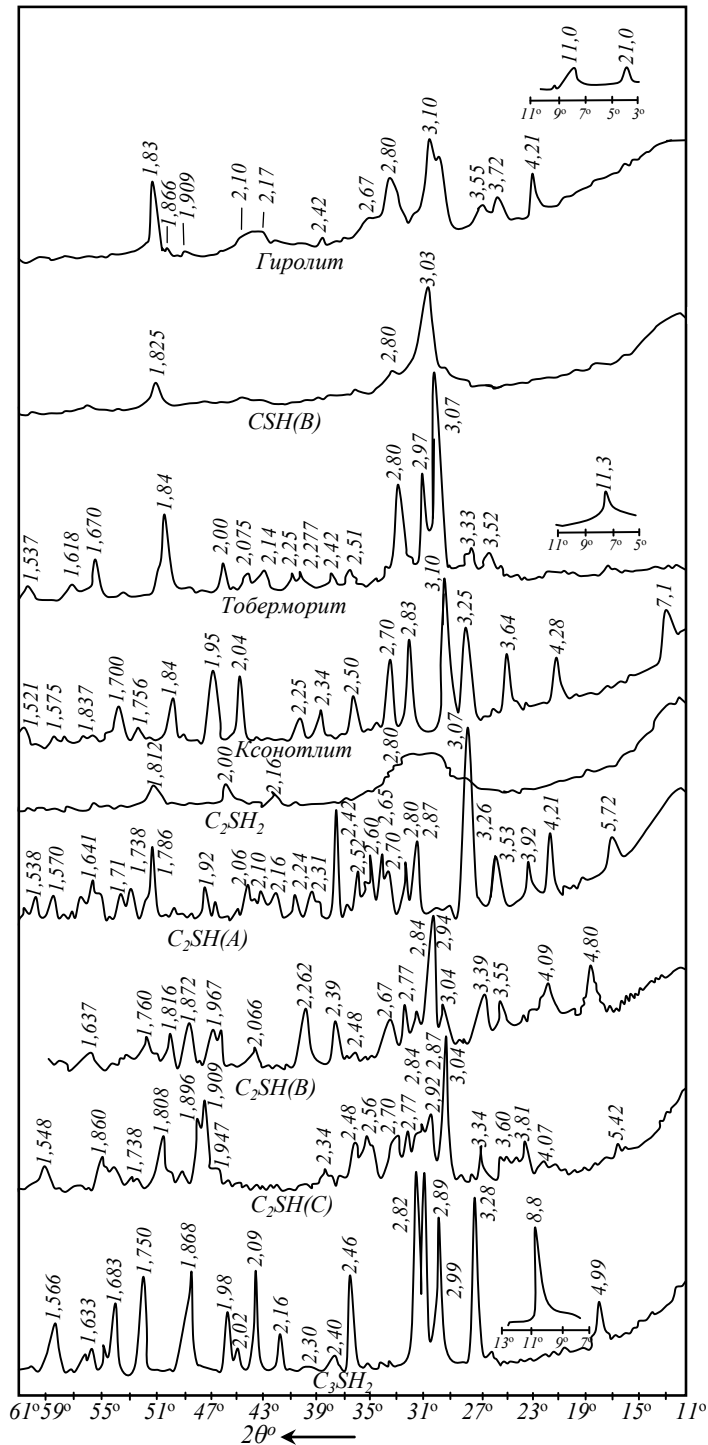


Рис. 1.3. Дифракционные кривые гидросиликатов кальция [34]

По современным представлениям, механическую прочность твердых тел, особенно в начальный момент нагружения, в значительной степени определяют дислокации [49]. По качественным моделям кристаллического твердого тела (рис. 1.4), дислокации представляют собой непрерывную цепь радикалов, обладающих неспаренными электронами оборванных химических связей [50]. Дислокации являются причиной возникновения блочной структуры реальных кристаллов (рис. 1.4).

На рис. 1.4 показана схема строения реального твердого тела.

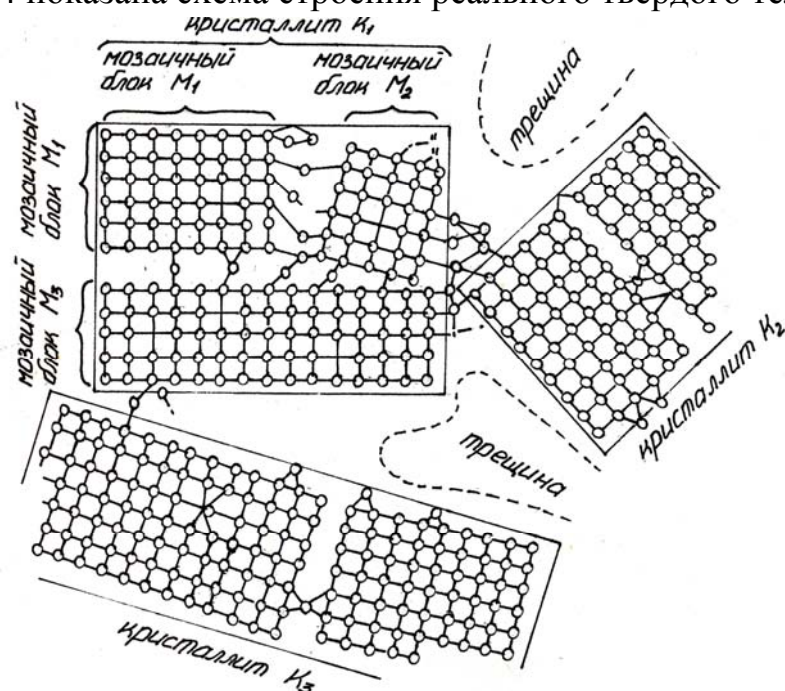


Рис. 1.4. Схема строения реального твердого тела [22]

Дефекты–дислокации – образования метастабильные, неравновесные, возникающие при росте кристаллов ГСК и механическом воздействии. Изменение температурно-влажностных условий, В/Ц отношения, состава и вида модифицирующих добавок различной химической природы позволяет в определенной мере влиять на плотность дислокаций гидратационной структуры цементного камня, влияя тем самым на прочность этой структуры.

Важной особенностью дислокаций является то, что они под действием внешнего напряжения приходят в движение, вызывая пластическую деформацию, при этом плотность дислокаций возрастает, что может приводить к образованию зародышевых трещин в кристалле. Таким образом, процесс разрушения цементного камня сопровождается движением дислокаций в нем, а физическая природа упрочнения цементного камня связана с наличием количества препятствий на пути движения дислокаций, в качестве которых выступают границы зерен и двойников, границы блоков мозаики, на которых дислокация прерывается.

Для получения максимальной прочности структуры цементного камня необходимо увеличить количество препятствий движению в нем дислокаций, то есть удлинить путь пластических деформаций [51].

Блоки мозаики – это области однородности структуры внутри кристаллов фаз. Определение величины блоков мозаики  $L_d$  и плотности дислокаций позволяет судить о гранулометрической однородности, степени упорядоченности кристаллов и дефектности кристаллитной структуры образующихся фаз.

В ранних рентгеноструктурных исследованиях опытным путем было установлено, а Н.Я. Селяковым теоретически объяснено, что ширина дифракционной линии, возникающей при монохроматической съемке поликристаллического образца, обратно пропорциональна размеру кристаллита [52].

С использованием формулы Н.Я. Селякова можно определить размеры блоков мозаики  $L_d$  по уширению дифракционных максимумов:

$$L_d = \lambda \cdot 180^\circ / (\pi \cdot \Delta\theta \cdot \cos\theta), \quad (1.1)$$

где  $\lambda$  – длина волны излучения, Å;  $\Delta\theta$  – полуширина пика В, выраженная в радианах;  $\theta$  – брэгговский угол падения и отражения рентгеновского луча.

Расчет плотности дислокаций для отдельных линий образцов цементного камня можно проводить по формуле [53]

$$\rho = 3/L_d^2, \text{ см}^{-2}. \quad (1.2)$$

Поскольку отвердевание новообразований совершается на агрегативном, надмолекулярном уровне, синтез механических свойств вяжущих систем во многом предопределен дисперсно-кристаллитной структурой цементного камня.

Поэтому при анализе механизма разрушения цементного камня или бетона в рамках механики разрушения необходимо учитывать субмикроскопический уровень структуры, что учитывалось нами путем расчета плотности дислокаций  $\rho$  на образцах сравниваемых серий цементного камня, модифицированная гидратационная структура которых получена при разных концентрационных и процедурных факторах воздействия СП С-3 при приготовлении цементного теста. К сожалению, публикаций по этому вопросу очень мало. Выяснение связи надмолекулярной структуры с механической прочностью и параметрами разрушения представляет задачу дальнейших исследований.

Применение различного рода добавок при изготовлении бетонов и других силикатных строительных материалов имеет достаточно большую историю.

По мнению [45], различного рода добавки, вводимые в цементные дисперсные системы, можно рассматривать как примеси, которые изменяют ход кристаллизации новообразований, фазовый состав и структуру цементного камня.

Согласно представлениям Бренстеда-Лаури и Льюиса по теории кислот и оснований [54] и современным представлениям о химии твердого тела, в соответствии с которыми твердое тело рассматривается как состоящее из остова и функциональных групп поверхности, лежащих в основе создания донорно-акцепторной модели строения поверхности твердого тела, все компоненты, входящие в состав цементного теста или бетонной смеси, можно рассматривать как смесь веществ, способных как отдавать (дони-

ровать) протон, так и присоединять (акцептировать) протон, по Бренстеду-Лаури, или акцептировать (кислота) или донировать (основание) неподделенную пару электронов, по Г.Н. Льюису.

Таким образом, любое химическое взаимодействие твердого тела с реагентом начинается с его поверхности. Поэтому при замешивании дисперсного портландцемента с водой и добавками любой природы первым процессом является адсорбционный, сопровождающийся изменением химических свойств поверхности частиц минерального вяжущего вещества с образованием хемосорбционных поверхностных комплексов различной химической природы, а возникающие при этом хемосорбционные связи очень многообразны.

Вернигорова В.Н. [14], анализируя экспериментальные данные по влиянию добавок ПАВ, апротонных кислот (АК) и суперпластификаторов (СП) на кинетику сорбции катионов кальция гелем  $\text{SiO}_2$ , кинетику растворения  $\text{SiO}_2$ , фазовый состав ГСК, pH жидкой фазы, констатирует, что влияние добавок в системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  сводится к модифицированию поверхности частиц геля  $\text{SiO}_2$  и к повышению дефектности его структуры.  $\text{SiO}_2$  является бифункциональным адсорбентом. В зависимости от природы добавки поверхность оксида кремния становится или геометрически, электрически и химически неоднородной, или более специфичной, с преобладанием основных свойств, более геометрически сглаженной. Энергетически и химически неоднородная поверхность способна адсорбировать частицы любой природы.

Адсорбционные молекулы и ионы АК, ПАВ и СП играют роль заместителей на поверхности гигантской разупорядоченной макромолекулы  $\text{SiO}_2$  и оказывают индукционное влияние на связь Si-O. Ионы и молекулы добавок, внедряясь в структуру  $\text{SiO}_2$ , повышают концентрацию дефектов и расслабляют химические связи. Это облегчает диффузию ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^{1+}$ ,  $\text{OH}^{1-}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при образовании новых фаз. Все процессы, протекающие в системе, имеют колебательный характер, который вызван химической и энергетической неоднородностью поверхности частиц  $\text{SiO}_2$  и периодической генерацией основных и кислотных центров в результате диспергирования структуры  $\text{SiO}_2$  под действием молекул воды, активных частиц  $\text{H}^*$ ,  $\text{OH}^*$ ,  $\text{H}^{1+}$ ,  $\text{OH}^{1-}$ , катионов  $\text{Ca}^{2+}$ , ионов и молекул добавок. При этом образование поверхностных химических соединений может происходить без существенной деформации поверхности адсорбента и абсорбирующихся молекул, с частичной деформацией молекулы и поверхности и с разрушением адсорбирующихся молекул [55].

Появление СП в конце 60-х – начале 70-х годов прошлого столетия увенчало многолетнюю тенденцию «химизации» бетона – применению в технологии различных добавок-модификаторов, улучшающих те или иные свойства бетонных смесей и бетонов. Воздействуя на процессы формирования структуры, особенно на начальной, коагуляционной, стадии СП

изменяют реологические свойства цементной системы, способствуют сокращению ее водопотребности, что в дальнейшем отражается на параметрах кристаллизационной структуры [56].

Важнейшим достижением в области бетоноведения и технологии цементных бетонов за последние два десятилетия является освоение и применение в отечественной строительной практике супер- и гиперпластификаторов в сочетании с высокоэффективными минеральными добавками и комплексных модификаторов типа МБ.

Современный высококачественный бетон, основанный на модели высокой плотности, представляет собой сложную систему, включающую в себя химические и минеральные добавки в качестве одного из самых основных компонентов, позволяющих регулировать свойства бетонной смеси и бетона в широком диапазоне и, прежде всего, технологичность, прочность, плотность и долговечность. В этом плане весьма показательна ретроспективная тенденция развития бетонов нового поколения (БНП) с использованием химических и минеральных добавок новых поколений (рис. 1.5) [57, 58].

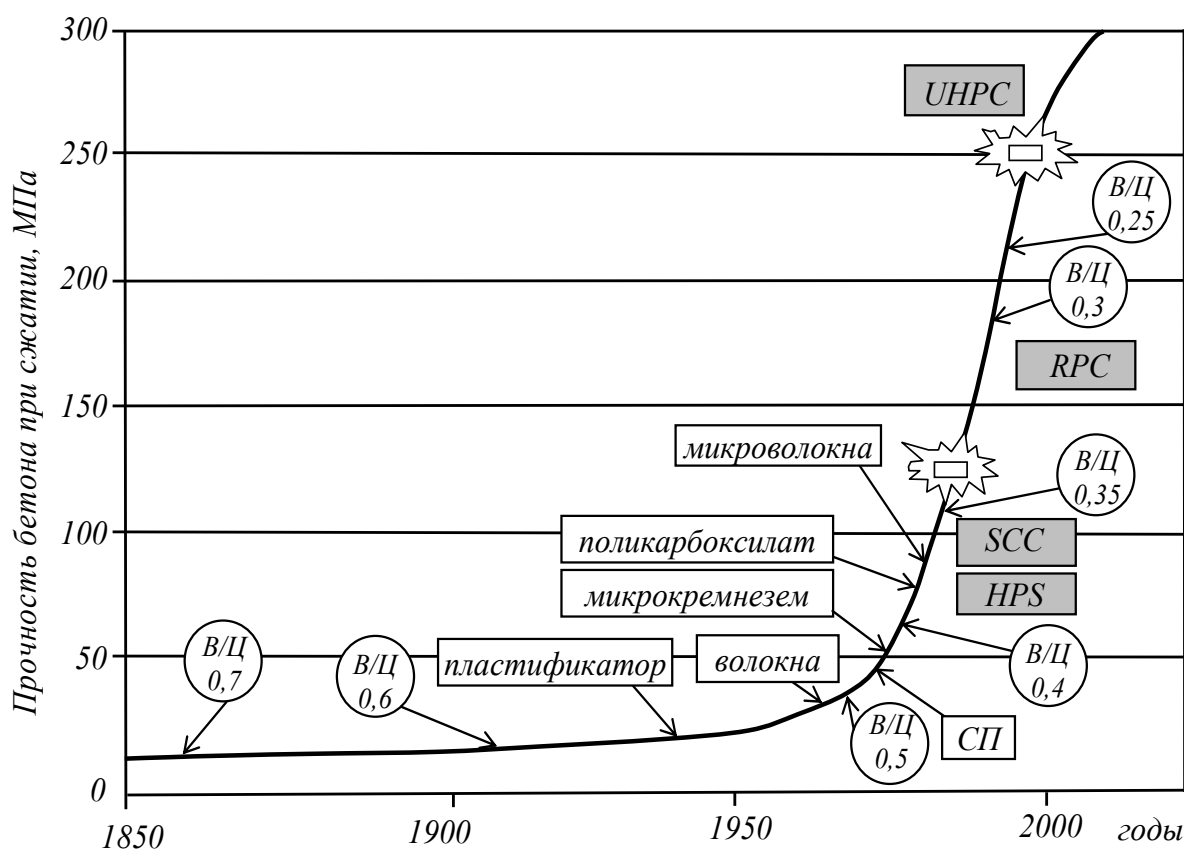


Рис. 1.5. Развитие технологии бетона [49, 50]

Зарубежный и отечественный опыт придания БНП новых уникальных технико-экономических свойств predetermined отнесение этих материалов к бетонам высоких и сверхвысоких технологий: high performance

concrete (HPC) – высокофункциональный бетон (ВФБ); self-compacting concrete (SCC) – самоуплотняющийся бетон (СУБ); reactive powder concrete (RPC) – реакционно-порошковый бетон (РПБ); ultra high performance concrete (UHPC) – бетон со сверхвысокими эксплуатационными свойствами (УВФБ) и др.

Литературные источники, в которых рассматриваются вопросы влияния СП на структуру и свойства цементных систем, чрезвычайно многочисленны [16, 17, 55, 59...71].

Адсорбцию ПАВ в цементных системах на поверхности раздела “твердое тело–раствор” можно рассматривать, основываясь на двух различных физических моделях [59]. В первой предполагается, что адсорбция, по существу, ограничена монослоем, непосредственно прилегающим к поверхности, а последующие слои фактически представляют собой истинный раствор. При этом силы взаимодействия между твердым телом и молекулами растворенного вещества быстро ослабевают по мере увеличения расстояния. Вторая модель предполагает, что адсорбция связана с довольно толстым (до  $100 \cdot 10^{-10}$  м) полимолекулярным межфазным слоем, находящимся в медленно спадающем потенциальном поле поверхности твердого вещества. С этой точки зрения, адсорбция из раствора представляет собой перераспределение вещества между объемной и поверхностной фазами.

Образование адсорбционных слоев ПАВ на поверхности зерен цемента является важнейшим фактором модификации структуры и свойств цементного теста и камня.

Однако, существует и другое мнение [72]: адсорбция ПАВ на минеральных вяжущих материалах затруднена, так как они, растворяясь в воде, генерируют поток вещества, направленный от межфазовой границы в сторону жидкости затворения. Этот поток, оттесняя ПАВ, понижает тем самым вероятность их адсорбции на подвижной поверхности метастабильной фазы.

В свете этой концепции, замедляющее твердение действие, обычно свойственное подавляющему большинству ПАВ, обусловлено их адсорбцией на возникающих, а затем на растущих гидратных образованиях. В результате адсорбции происходит модифицирование и повышение дисперсности новых фаз; они-то постепенно экранируют зерна цемента, снижая скорость их гидратации.

Вместе с тем, если полностью исключить адсорбцию ПАВ на поверхности зерен цемента, то нелегко объяснить пластифицирующее действие этих добавок, проявляющееся немедленно после затворения цемента.

Действие ПАВ на процессы гидратации вяжущих не исчерпывается только образованием адсорбционных оболочек на поверхности гидратирующихся зерен цемента. Считается, что в присутствии этих соединений при гидратации цементов изменяются скорость выделения гидратных ново-

образований и условия контактных взаимодействий между частицами дисперсной фазы.

Ю.М. Бутт и Т.М. Беркович отмечали, что введение органических веществ избирательно меняет также и степень гидратации клинкерных минералов.

Ратинов В.Б. с сотрудниками, исследовавший влияние ПАВ на процессы растворения и выделения новых фаз в разбавленных суспензиях, показал, что значительную роль играет стабилизация добавкой зародышей гидратной фазы.

Рамачандран В.С. [63] отмечает, что ПАВ оказывают влияние на процесс и степень гидратации цемента, на морфологию гидросиликатов и способствуют формированию более дисперсных структур из гидратных фаз. Причем, влияние ПАВ зависит от их дозировки, водотвердого отношения, температуры, молекулярной массы добавки и соотношения  $C_3A$  : гипс.

Из анализа литературных источников следует, что введение ПАВ в цементные системы приводит к замедлению первоначальной гидратации, в результате чего в основной структуре цементного теста образуется больше длинноволокнистых гидросиликатов кальция. Это приводит к пространственному сцеплению с гидратными новообразованиями высокой дисперсности, которое, в свою очередь, вызывает увеличение прочности цементной системы. При той же степени гидратации цемента и пористости системы эта структура обладает большей прочностью, чем структура, полученная при быстрой гидратации цемента и состоящая из коротковолокнистых гидросиликатов кальция.

В современном бетоноведении в области изучения влияния химических добавок к бетонам преобладают технологическое и строительно-техническое направления [17, 56, 59, 62, 67, 73]. Сведений же, касающихся химических свойств и механизма действия добавок, то есть физико-химического подхода, основанного на знании механизмов действия добавок на элементарные стадии гидратации – смачивание, адсорбцию, химические реакции, растворение, зародышеобразование, кристаллизацию, схватывание и твердение, – гораздо меньше, и они пока не могут служить научной основой прогнозирования и управления свойствами цементных бетонов с помощью этих добавок. Но вместе с тем, роль добавок в качестве неотъемлемого компонента современного бетона и средств технологического регулирования увеличивается адекватно росту их влияния на гидратацию и структурообразование цемента, свойств бетонных смесей и бетона [59, 60, 74], что вызывает необходимость более глубокого понимания физических и химических аспектов регулирования и синтеза дисперсно-кристаллитной структуры и конструкционной прочности цементного камня.

Основываясь на современных представлениях физикохимии поверхностных явлений и теории контактных взаимодействий, можно полагать, что



введение ПАВ в цементные системы позволит направленно регулировать свойства цементного теста, бетонной смеси и бетона.

Среди многочисленных добавок, применяемых в технологии бетона, наибольшее значение и применение имеют пластифицирующие добавки (разжижители) и особенно высокоэффективные разжижители, так называемые СП и ГП.

В теоретическом и практическом плане основным вопросом в проблеме модифицирования цементных систем добавками СП, на наш взгляд, является установление взаимосвязи параметров разрушения цементного камня с процедурой введения СП и его дозировкой с целью направленного регулирования механических свойств цементных систем и прогнозирования возможности получения на этой основе бетонов повышенной надежности (трещиностойкости) и долговечности.

Данные по этому вопросу в отечественной и зарубежной литературе крайне ограничены.

### 1.3. Собственные деформации и напряжения структур цементного камня

Как известно, влажностная усадка свойственна большинству строительных материалов, изготовленных на основе портландцемента. Она изучалась многими исследователями как в нашей стране, так и за рубежом. Однако природа влажностной усадки бетона оказалась настолько сложной, что до настоящего времени нет еще общепризнанной интерпретации ее физической сущности, поэтому она интенсивно изучается и в настоящее время.

Работами многих ученых было показано, что в процессе затворения цемента с водой, его схватывания и твердения цементное тесто уменьшается в объеме. Это беспрепятственное уменьшение объема продолжается до возникновения определенной структуры цементного камня, характеризующейся моментом начала схватывания цементного теста.

В дальнейшем свободному уменьшению объема будет препятствовать сформировавшаяся структура и непрогидратированные зерна цемента, в результате чего в цементном камне возникают внутренние напряжения, которые обычно называют структурными.

Анализ механизма усадки бетона позволяет отметить, что дополнительным очагом возникновения структурных напряжений в последнем являются зерна частиц мелкого и крупного заполнителя. Влияние реологических свойств заполнителя на эти напряжения велико, как это показано в ряде исследований [15, 90, 92...95].

Обстоятельный обзор современных представлений о механизме собственных деформаций цементного камня сделан в работе [75].

В отличие от вынужденных деформаций, вызываемых работой внешних сил, причиной собственных деформаций являются силы, возникающие в твердых пористых телах при их взаимодействии с внешней средой.

Для цементного камня круг явлений, охватываемых понятием о собственных деформациях, включает, в частности, его усадку и набухание при изменении влажности окружающей среды.

В основе собственной деформации цементного камня лежат некоторые элементарные деформации, связанные с физико-химическими процессами, происходящими внутри его структуры. Это могут быть деформации, вызванные капиллярными силами, а также изменением удельных объемов всех или некоторых из частиц, составляющих структуру [76].

Если для внешних сил, действующих на твердое тело, обычно известны их значения, направление и точка приложения, то силы, вызванные физико-химическими процессами, рассредоточены внутри структуры и являются силами внутренними. В этом случае говорят о существовании силовых полей и соответственно напряженного состояния структуры. Для гидрофильных материалов, таких как цементный камень, угол смачивания при адсорбции воды обычно принимается равным нулю. Образующиеся в порах мениски имеют вогнутую поверхность и, следовательно, отрицательную кривизну. В соответствии со знаком кривизны менисков жидкость в капиллярах оказывается растянутой, а стенки пор и вся структура – сжатой.

Таким образом, в процессе капиллярной конденсации наблюдаются два противоположно направленных эффекта. С одной стороны, это расширение частиц под влиянием адсорбции, что приводит к увеличению объема структуры, с другой, – капиллярное давление, которое, напротив, вызывает ее сжатие.

Капиллярное давление, которое возникает при капиллярной конденсации адсорбируемого пара в тонких порах адсорбента, определяют по формуле

$$P_k = 2\sigma / r_1 = -[RT / V_m] \ln(P / P_s), \quad (1.3)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $r_1$  – радиус кривизны мениска;  $V_m$  – молярный объем адсорбента.

Впервые на роль капиллярного давления в условиях усадки цементного бетона (камня) указал Е. Фрейсинэ [77]. По его мнению, основной причиной усадки является капиллярное давление, которое вызывает всестороннее сжатие цементного камня при его высыхании. На важную роль капиллярного давления в явлениях усадки указывает также А.Е. Шейкин [78].

Объемная усадка цементного камня по данным этих авторов рассчитывается по формуле

$$\delta = S_n / E_1 \cdot 130 \ln(-P_s / P), \quad (1.4)$$

где  $S_n$  – площадь пор в единице сечения;  $E_1$  – модуль упругости цементного камня при всестороннем сжатии;  $P/P_S$  – относительное давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью в капилляре радиусом  $r$ .

В работах Дж.Д. Бернала [79,80] впервые высказана гипотеза о том, что усадка цементного камня вызвана удалением воды, находящейся между слоями кристаллической структуры гидросиликатов кальция, и связанным с этим сокращением базального расстояния от 14,2 до 9,3 Å, обнаруженным Х.Ф.У. Тейлором [81].

Впервые зависимость усадки от влажности материала – кривую усадки – получил G.L. Калоузек для C-S-H (I) с C/S=0,8 [82]. Он отмечает, что усадка возникает вследствие роста, а набухание – постепенного исчезновения капиллярных сил. После сушки C-S-H(I) при 100 °C показал усадку, равную 0,24 %, что в 5 раз больше, чем предыдущая деформация. Эту усадку C-S-H(I) Калоузек связал с удалением воды из кристаллов, которую он назвал "межслоевой" водой. По его мнению, основной причиной изменения объема бетона является уход и возвращение межслоевой воды в кристаллическую решетку.

Р.Ф. Фельдман и П.И. Серeda [83] впервые сняли изотермы сорбции-десорбции и изотермы усадки-набухания гидратированного цемента. По их мнению, усадка и набухание связаны с капиллярными эффектами, изменениями поверхностной энергии и гидратацией-дегидратацией некоторых компонентов в цементном камне. Между 100- и 35 %-й относительной влажностью усадка при высушивании может рассматриваться как результат капиллярного эффекта и связанной с поверхностной энергией возможностью некоторой дегидратации. Ниже 35 % вплоть до высушенного состояния дегидратация является главной причиной усадки. При последующем увлажнении до 100 % относительной влажности свыше 80 % набухания обусловлено регидратацией.

В работе [84] усадку цементного камня при низких влажностях авторы объясняют испарением адсорбированной влаги из прослоек между кристалликами новообразований в контактах коагуляционного типа, а также межслоевой воды из самих кристалликов слоистого типа.

К. Чуйо и Н. Кондо [85] воду в цементном камне разделили на испаряемую и неиспаряемую. Испаряемой считалась вода, которая удалялась при снижении относительной влажности от 100 до 0 %. Испаряемую воду подразделяли на два вида: адсорбированную в мономолекулярном слое и капиллярную. По их мнению, усадка пропорциональна капиллярному давлению, количеству испаряемой воды, удерживаемой в равновесии в единице объема цементного камня, и обратно пропорциональна динамическому модулю Юнга. При нормальных влажностных условиях капиллярное давление является главной причиной усадки цементного камня. При очень низкой относительной влажности причиной усадки является межслоевая вода в его гелеобразном материале.

В соответствии с представлениями Т.С. Пауэрса [86], относительное изменение объема цементного камня  $\Delta V/V$  под действием адсорбированной воды (усадка, набухание) может быть описано уравнением

$$\Delta V/V = (RT/M) \left[ 2/3\alpha \int_{h_1}^{h_2} (W_a/b) d \ln h + \beta' \cdot f(W_a) \int_h^{h_2} d \ln h \right], \quad (1.5)$$

где  $\alpha$  – коэффициент сжимаемости вещества;  $W_a$  – масса адсорбированной воды при данной влажности окружающей среды;  $b$  – масса твердой компоненты;  $\beta'$  – коэффициент сжимаемости образца при действии внешнего давления;  $h = P/P_s$ .

Первый член этого уравнения отражает изменение объема в результате изменения свободной поверхностной энергии твердой компоненты, второй член – изменение объема под действием расклинивающего давления.

По мнению Т.С. Пауэрса, силы Ван-дер-Ваальса являются причиной адсорбции воды на поверхности частиц цементного камня, при этом максимальная толщина водяного слоя – около 15 Å. Адсорбция, которая протекает в пространстве, где расстояние между поверхностями двух частиц пористого тела менее 30 Å, является ограниченной. В случае ограниченной адсорбции внутри адсорбированной воды возникает локальное повышение давления, стремящегося диспергировать или расклинивать тело, отсюда термин – "расклинивающее давление".

По Т.С. Пауэрсу, причиной усадки (набухания) цементного камня под действием адсорбированной воды является сила, вызываемая изменением свободной энергии в результате взаимодействия твердой компоненты и воды, и возникновение расклинивающего давления адсорбированной воды, которое также определяется поверхностной энергией. При влажности выше 45 % в цементном камне появляется вода в тех областях, где не действуют силы адсорбции, т.е. капиллярная вода, в которой существует отрицательное гидростатическое давление, являющееся третьей силой, вызывающей усадку цементного камня.

Федоров А.Е. [87] показал, что в твердеющем цементном камне возникает объемное кристаллизационное давление, что и является одной из причин развития собственных деформаций и напряжений в его структуре.

Из анализа рассмотренных представлений о собственных деформациях цементного камня следует, что значение и характер собственных деформаций зависят не только от напряжений, развивающихся в структуре, но и от реакции на них самой структуры, что и определяет ее основные реологические свойства: упругость, пластичность, вязкость.

Для цементного бетона как композиционного материала, обладающего более сложной структурой типа "структура в структуре" [88, 89], круг явлений, охватываемый понятием о собственных деформациях, значитель-

но шире по сравнению с цементным камнем, так как структура бетона более неоднородна, а заполнители и цементный камень существенно различаются как по прочности, так и по упругим и реологическим характеристикам. Увеличение неоднородности порождается также разными условиями структурообразования цементного камня на границе с заполнителем и в объеме, формированием состояния контактной зоны с заполнителями, различающимися химией и физикой поверхности и поровым пространством, и многими другими факторами.

Анализируя опытные данные о влиянии усадки цементного камня на формирование структуры бетона и его прочности, необходимо отметить и некоторую противоречивость во взглядах ряда специалистов по этому вопросу.

Бесспорным признается всеми исследователями возникновение структурных напряжений в бетоне, обусловленных собственно усадкой, которые приводят к разрыхлению структуры бетона и понижению его прочности. Подтверждением этого положения служат опыты [96], в которых показано, что при раннем нагружении бетона наблюдается модифицирование структуры цементного камня, выражающееся в измельчении структурных элементов последнего, повышении его однородности и уменьшении внутреннего напряженного состояния, а также по эффекту повторного вибрирования бетона, который заключается в снятии начальных напряжений в структуре цементного камня, возникающих в нем в процессе схватывания и твердения.

Отсутствие гигрометрического равновесия с окружающей средой приводит к изменению влажности капиллярно-пористой структуры бетона. Высыхание бетона по объему происходит неравномерно, вследствие малости коэффициента диффузии влаги, в результате чего в нем возникают градиенты влажности и усадочных деформаций, приводящих к возникновению новой системы напряжений, обуславливающих возникновение на поверхности бетонного образца растягивающих напряжений, а внутри – сжимающих.

Отрицательное влияние влажностной усадки на структуру бетона проявляется в нем в виде появления усадочных трещин.

Однако необходимо отметить и противоположную точку зрения ряда исследователей.

В одной из работ Я.В. Столяров [97] отмечал: «Огульное признание усадки бетона вредным явлением, весьма распространенное в технических кругах, следует считать неправильным. В зависимости от характера работы конструкции усадка может оказаться или выгодной, или невыгодной». И далее он приводит мнение проф. Kaysera: «...во многих случаях благоприятное действие начальных усадочных напряжений преобладает, так что не исключена возможность учитывать эти напряжения в целях экономического проектирования конструкций».

Фрейсинэ Е. [77] пишет: «Можно считать установленным, что прочность цемента растет с возрастом бетона очень долго. Из чего следует, что значительная часть увеличения прочности, в настоящий момент неизвестная, является следствием увеличения со временем усадочного сжатия».

В целом ряде других исследований отмечается, что градиентные напряжения, обусловленные неоднородной усадкой, оказывают большое влияние на работу материала. Они увеличивают прочность на растяжение. По мнению [21], цементный камень, испытывая усадку, подвергается реактивному воздействию со стороны заполнителя.

Анализ литературных данных по изучению явления усадка–обжатие бетона позволяет отметить, что факт существования обжатия заполнителя в бетоне окружающей его оболочкой цементного камня при усадке последней признается многими исследователями и заслуживает дальнейшего изучения с целью более эффективного использования этого явления при решении материаловедческих задач получения строительных композитов с нужными свойствами.

В работе [91] показано, что к "врожденной" неоднородности бетона добавляется с развитием усадочных явлений появление трещинок в растворной части между зернами камневидной составляющей.

Таким образом, собственные напряжения, появляющиеся в цементном камне и бетоне, оказывают существенное влияние на важнейшие технические свойства последнего. Складываясь с напряжениями от внешней нагрузки, они могут существенно изменять реальную прочность бетона и прежде всего важнейший параметр прочности – трещиностойкость (вязкость разрушения).

#### 1.4. Конструкционная прочность и основные положения механического поведения цементных систем

Конструкционная прочность материалов – это комплексная характеристика, включающая сочетание критериев прочности, надежности и долговечности [98].

Прочность является структурно-чувствительной характеристикой, это значит, что макроскопические механические свойства многофазных материалов, к которым относятся бетоны, не соответствуют усредненным значениям этих свойств, присущих микроскопическим структурным фазам.

Известны различные теории, используемые в науке о прочности и разрушении цементных бетонов [92, 99, 100...105].

Основные достижения в изучении механического поведения твердых тел получены при использовании концепции механики сплошной среды и структурной механики разрушения.

В исследованиях последних лет по определению сопротивления цементных систем механическому разрушению достигнут определенный

прогресс благодаря разработке методов механики разрушения – нового научного направления, лежащего на стыке механики деформируемого твердого тела, материаловедения и физики разрушения. В исследованиях этого направления [106-127] заложены основы теории деформации и прочности цементного камня и бетона, исходящей из физического существа процесса трещинообразования и разрушения. Эти исследования базируются на концепции Гриффитса – Орована – Ирвина, дополненной Дж. Гордоном [128].

В основе всех видов разрушения лежит небольшое число близких физических микроскопических процессов. В этой связи полезно иметь в виду два важных факта. Первый состоит в том, как указывают А. Надаи [129] и Б.Г. Скрамтаев [130], что существуют только два пути, по которым могут разрушаться материалы: путем отрыва и сдвига. Первый тип наблюдается при упругом состоянии материала, другой – при пластичном. Второй факт заключается в том, что любой процесс разрушения включает в себя зарождение дефектов и их рост. Эти дефекты могут приводить к хрупкому и вязкому разрушению, усталости, разрушению в процессе ползучести. При этом морфология и кинетика разрушения обусловлена, прежде всего, внутренней структурой цементного камня. Помимо названных геометрических аспектов разрыва, разрушение еще различают по виду напряженного состояния, способу нагружения, температуре и т.д.

Журковым С.Н. совместно с В.Р. Регелем, А.И. Слуцкером, Э.В. Томашевским и другими разработана и экспериментально подтверждена термофлуктуационная теория разрушения твердых тел [131, 132]. С помощью электронного парамагнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, рассеяния света и рентгеновских лучей, масс-спектроскопии было показано, что механическая нагрузка растягивает межатомные связи, причем, наряду со связями, напряжение на которых равно среднему напряжению  $\sigma_{ср}$ , имеется небольшое число перенапряженных связей, нагрузка на которые в десятки раз превосходит  $\sigma_{ср}$ . Энергия межатомной связи под нагрузкой уменьшается линейно с ростом растягивающего напряжения  $\sigma$ . Установлено, что в нагруженном материале задолго до его разрыва наблюдается распад межатомных связей. Эти межатомные разрывы возникают под действием термических флуктуаций только за счет максимально перенапряженных связей. Хаотические тепловые флуктуации представляют собой кратковременные повышения кинетической энергии на атомах тела, находящихся в тепловом движении. На каждый образующийся при разрыве радикал возникает 100-1000 разрывов – одна субмикротрещина размером не более 100-1000 Å. Таким образом, главным действующим фактором разрушения оказывается во многих случаях не механическая сила, а тепловое движение атомов, порождающее энергетические флуктуации.

Известно, что бетон ведет себя под нагрузкой аналогично другим, более однородным хрупким и пластичным телам. Однако, как показано в работе [133], особенности его поведения под нагрузкой могут быть

связаны с одновременно идущими процессами разрушения и релаксации локальных напряжений, на протекание которых существенное влияние оказывает присутствие в цементном камне и бетоне сорбированной или конденсированной влаги, облегчающей термофлуктуационный разрыв межатомных связей за счет механически активированного гидrolитического (химического) действия подвижных молекул воды.

В выявлении закономерностей микро- и макроразрушений в нагруженном материале значительная роль принадлежит методам и средствам их оценки. Если в качестве параметров состояния материала выбрать параметры дефектов его структуры, то на основе концепций технической диагностики для оценки (измерения) параметров дефектов структуры материалов необходимо в качестве диагностических сигналов выбирать характеристики тех физических процессов, которые сопровождают развитие дефектов. Такими процессами могут быть процессы излучения волн напряжений, обусловленные возникновением и развитием дефектов структуры материала [134]. Это явление получило название акустической эмиссии, или эмиссии волн напряжений. Измерение параметров указанных волн позволяет обнаруживать и оценивать их развитие, прогнозировать разрушение и ресурс.

Таким образом, разрушение – это процесс ослабления и разрыва межатомных связей. Из этого определения следует, что разрушение является процессом, развивающимся во времени, так как одновременный разрыв связей по какому-либо сечению тела противоречил бы принципу причинности. В общем случае процесс разрушения можно представить состоящим из четырех стадий: ослабления связей; хаотического (независимого) разрыва связей; коррелированного (локализованного) разрыва связей; разрыва тела [135].

Первая физическая модель, объясняющая низкую реальную прочность твердых тел, принадлежит А. Гриффитсу [136]. В этой модели был предложен анализ процесса разрушения материала на атомно-молекулярном уровне.

По А. Гриффитсу, в любом материале, особенно в его поверхностных слоях, имеются невидимые микротрещины различной ориентации, значительно превышающие по размеру межмолекулярные расстояния. Под действием приложенного напряжения на краях микротрещин возникают перенапряжения, которые могут во много раз превосходить среднее напряжение в сечении образца.

Гриффитс А. сформулировал два необходимых условия, при которых возможен рост трещины:

1. Рост трещины должен быть энергетически выгодным процессом, то есть ее распространение должно сопровождаться уменьшением внутренней энергии деформируемого тела.



2. Должен быть микромеханизм, с помощью которого может осуществляться преобразование энергии деформации в поверхностную энергию (энергию новых поверхностей). Таким механизмом для хрупких материалов является концентрация напряжений в тупике трещины.

Физическую картину того, что происходит вследствие концентрации напряжений у вершины (тупика) трещины на атомарном уровне, иллюстрирует схема, показанная на рис. 1.6 [128].

Если трещина перерезала несколько межатомных связей, то приложенная сила как бы обходит трещину по самому ее краю. В результате концентрации напряжений существенно возросла нагрузка, передаваемая на атомную связь у самой вершины трещины. В таких условиях перегруженная связь (показана на рис. 1.6 несколькими линиями), как правило, не выдерживает и разрывается, что приводит к перегрузке следующей связи, и т.д. Таким образом, трещина как концентратор напряжения служит как бы инструментом, при помощи которого сравнительно небольшая внешняя нагрузка разрушает сильные межатомные связи, приводя к полному разделению образца материала на части.

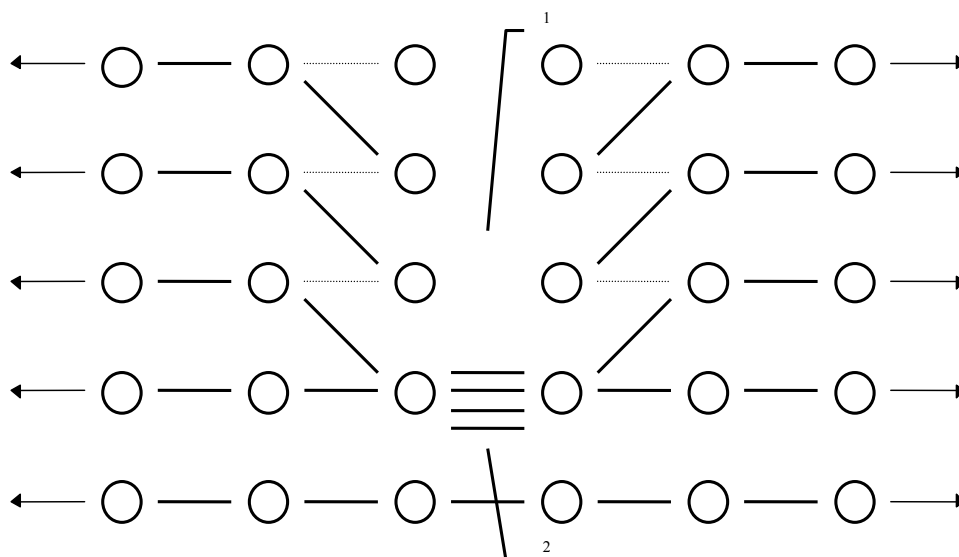


Рис. 1.6. Возникновение концентрации напряжений у кончика трещины:  
1 – трещина; 2 – перегруженная атомная связь [128]

Большое количество экспериментальных и теоретических работ структурно-механического плана в области цементных систем выполнено отечественными и зарубежными учеными. Результаты их исследований [15, 22, 32, 33, 36, 42, 51, 69, 137...142] показали особенности межатомных связей этих систем.

Из изложенного выше следует:

1. Процесс разрушения является многостадийным. Переход от одной стадии к другой происходит в точках бифуркации при достижении трещиной некоторых критических длин, определяемых структурой материала и

уравнениями для баланса напряжений и энергии. На каждой стадии процесса разрушения ведущими становятся новые микроскопические механизмы.

2. Для зарождения и роста трещин используются силовой и энергетический критерии. При выполнении силового критерия межатомные связи разрываются за время порядка периода межатомных колебаний. Следовательно, этот критерий является достаточным. Выполнение энергетического критерия означает только возможность разрыва, т.е. этот критерий является необходимым. При промежуточных напряжениях возможны только термоактивационные микромеханизмы разрушения, т.е. разрушение в общем случае есть процесс кинетический.

3. Процессы разрушения и пластической деформации взаимосвязаны. В общем случае пластическая деформация способствует зарождению микротрещины с  $h < h_{гр}$  и тормозит рост макротрещины с  $h > h_{гр}$  ( $h$  – размер трещины;  $h_{гр}$  – трещина Гриффитса).

В свете современных физических представлений стало ясно, что данных об одном лишь атомном строении тела недостаточно для объяснения вопросов природы прочности и деформативности, и, прежде всего, существенного различия в значениях реальной и теоретической прочности цементного камня [126, 143, 144].

В настоящее время проблема прочности неметаллов разрабатывается, в основном, в двух направлениях, которые исходят из неоднородности строения тел.

Первый подход – подход механики разрушения. Этот подход имеет цель – изучение поведения конструкционных материалов с трещиной (или системой трещин), и оправдан тем фактом, что дефекты типа пор, трещин различного происхождения, на краях которых под нагрузкой возникает концентрация напряжений, имеются практически в любом материале.

Второй подход основывается на учете надмолекулярной структуры реальных твердых тел; то есть наличия в твердой фазе тела областей (блоков мозаики), различающихся атомным (молекулярным) строением, степенью упорядоченности, ориентацией, размерами. Такая субмолекулярная гетерогенность, в свою очередь, может быть источником возникновения локальных перенапряжений.

Перспективность второго подхода подтверждена рядом исследований [132, 145...147]. В то же время, изучению надмолекулярной структуры цементных систем и ее связи с механическими свойствами посвящены пока немногочисленные публикации.

Анализ микроструктуры цементного камня позволил установить, что его структура состоит из ряда уровней [36, 51, 139...141, 148...154]:

1. Молекулярный уровень: цепная молекула (как молекулярный комплекс) и элементарная ячейка кристаллической решетки, если упаковка молекул образует дальний порядок.

2. Первый надмолекулярный уровень: кристалл в хорошо закристаллизованных или кристаллит в плохо закристаллизованных системах; даже в почти аморфных, так называемых, коллоидных, образцах всегда обнаруживаются в какой-то самой минимальной степени элементы, присущие кристаллической упорядоченности.

3. Второй надмолекулярный уровень: зерно, пачка сферолит или глобула, образуются при срастании кристаллитов.

При создании определенных условий происходит срастание контактов между этими частицами (молекул в кристаллиты и кристаллы, кристаллов и кристаллитов в зерна, зерен в макроскопический образец искусственного камня) с образованием пространственной надмолекулярной дисперсно-кристаллитной структуры, строение которой также характеризуется дефектами разного уровня: вакансии, дислокации, и субмикропоры внутри кристаллитов, микропоры между кристаллитами и зернами, и, наконец, микро- и макродефекты технологического происхождения типа воздушных пор и усадочных трещин. Прочность возникающих контактов зависит от энергетической и геометрической неоднородности, ее напряженного состояния, дефектов структуры и молекулярно-структурных превращений в поверхностных слоях жидкости [155...158].

По В.В. Капанову [42, 159], надмолекулярная структура твердения образуется, в основном, благодаря диполь-дипольным, ион-дипольным, ион-ионным и ковалентно-ионным взаимодействиям.

Из анализа рентгенограмм [76, 160] цементного камня разного возраста следует отметить еще одну особенность надмолекулярной структуры. Образовавшиеся в цементном камне фазы во времени могут проходить через несколько метастабильных стадий. При этом образуется сверхструктура со свойствами ей существенно иными, чем при статистически упорядоченной структуре твердого раствора, свойствами. За счет разницы удельных объемов матрицы твердого раствора и неоднородностей или зон и когерентных кристаллов (кристаллитов) сверхструктуры выделяющихся фаз возникают упругие напряжения, вносящие заметный вклад в упрочение цементного камня.

Образование надмолекулярной структуры в результате взаимодействия частиц на различных уровнях является объективной причиной возникновения дефектов и порового пространства в цементном камне, что может послужить связующим звеном в объединении двух вышеназванных направлений в изучении проблем прочности и разрушения цементных систем.

Таким образом, только для твердых тел идеального строения (монокристаллы) механические свойства обусловлены характеристиками молекулярного масштаба, для большинства реальных материалов эта связь отступает на задний план, а определяющей механические свойства становится надмолекулярная структура.

Эти взгляды разделяются многими исследователями, однако, изучение связи надмолекулярной структуры с прочностью и параметрами разрушения цементных дисперсных систем находится пока в начальной стадии.

Механика разрушения – это относительно новое направление в механике твердого деформируемого тела, включающее в себя как структурную, так и прикладную механику.

Исходное положение механики разрушения заключается в том, что разрушение опытных образцов или элементов конструкций всегда есть следствие развития технологических или эксплуатационных дефектов. Учитывая влияние этих дефектов как при анализе напряженного состояния конструктивных элементов, так и при определении параметров трещиностойкости материала при испытаниях образцов с нанесенной трещиной, механика разрушения дает возможность установить количественную связь между номинальным напряжением, формой и размером данного дефекта и сопротивлением материала разрушению. Именно в этом заключается принципиальная основа использования данных методов испытаний при выборе материала, определении размера детали, прогнозировании надежности и долговечности.

Гриффитс А.А. [136] впервые предложил энергетический критерий неустойчивости трещины, важность которого состоит в том, что он дает возможность установления связи между действительной прочностью, энергией, необходимой для образования новых поверхностей трещины, упругими свойствами материала и длиной трещины.

Энергия разрушения определяется либо как работа, необходимая для образования единицы новой поверхности трещины, либо как энергия, поглощенная вновь образованной поверхностью разрушения и приходящаяся на единицу площади.

Классическая концепция хрупкого разрушения А.А. Гриффитса была связана только с хрупкими и однородными материалами, такими как стекло, другие материалы оставались вне сферы ее применимости.

Следующий этап в становлении современной механики разрушения связан с экспериментальными исследованиями Дж. Ирвина и Е. Орована [161, 162], предложившими использовать теорию А.А. Гриффитса для квазихрупкого разрушения металлов и неметаллов, когда все необходимые процессы пластических деформаций происходят лишь в малой окрестности вблизи вершины трещины. Они показали, что если константу поверхностной энергии материала в теории А.А. Гриффитса заменить на удельную работу пластической деформации (последняя может в сотни и тысячи раз превосходить первую), тогда теория А.А. Гриффитса окажется применимой для многих материалов.

Ирвин Дж. [161] показал, что поля деформаций и напряжений на фронте трещины можно описывать с помощью коэффициента интенсивности напряжения, называемым в литературе критерием Ирвина ( $K$ ). При

наличии трещины поля напряжений у края трещины сильно локализованы и быстро затухают, поэтому если зона пластической деформации у края трещины по сравнению с длиной трещины и размером образца мала, то при математической трактовке процесса размером этой зоны можно пренебречь и рассматривать поведение тела, как и в упругой задаче.

Критерий  $K$  определяет растягивающие напряжения  $\sigma_y$  в любой точке (рис. 1.7 [163]) впереди вершины трещины:

$$\sigma_y = K / \sqrt{2\pi l}. \quad (1.6)$$

Критерий  $K$  для наиболее жесткого нагружения (плоская деформация отрыва – трещина типа I) обозначают  $K_I$ , а при достижении критического значения, когда стабильная трещина переходит в нестабильную, –  $K_{Ic}$ . Критерий  $K_{Ic}$  показывает, какого значения (интенсивности) достигает напряжение вблизи вершины трещины в момент разрушения. Он связывает приложенное среднее напряжение с критической длиной трещины:

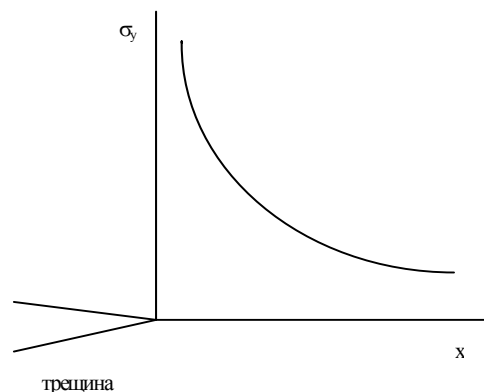


Рис.1.7. Упругое напряжение  $\sigma_y$  при вершине трещины [161]

$$K_{Ic} = \sigma_{cp} \sqrt{\pi l_{кр} \cdot f}, \quad (1.7)$$

где  $f$  – безразмерный коэффициент, характеризующий геометрию образца и трещины.

Величина  $K_{Ic}$  зависит от степени пластической деформации у вершины трещины и характеризует нижний предел сопротивления развитию вязкой трещины. По этой причине критерий  $K_{Ic}$  называют вязкостью разрушения. Чем он больше, тем выше сопротивление материала вязкому разрушению и тем выше его надежность.

Кроме качественной характеристики надежности,  $K_{Ic}$  может дополнять параметры прочности и упругости при расчетах на прочность. Он позволяет определить безопасный размер трещины при известном рабочем напряжении или, наоборот, безопасное напряжение при известном размере дефекта.

Силовой подход Дж. Ирвина, адекватный в принципиальном отношении энергетическому подходу А.А. Гриффитса, имел неоспоримые преимущества в вычислительной обработке эксперимента.

Используя подход механики разрушения, согласно которому реальная прочность материала связывается с его энергией разрушения, модулем упругости и размером трещины, обуславливающим начало разрушения, в исследовании прочностных свойств композитных материалов с дисперс-

ными частицами в хрупкой матрице [164], – было предсказано теоретически и показано экспериментально влияние дисперсной фазы на три указанных фактора, от которых зависит прочность.

Оценивая влияние факторов ( $\gamma$ ,  $E$ ,  $l$ ) на синтез прочности композитов с дисперсными частицами, Ф.Ф. Ленг [164] отмечает, что дисперсная фаза влияет на энергию разрушения тремя путями. Первый из них связан с пластической деформацией вследствие высоких напряжений около фронта трещины, и эта деформация поглощает энергию при развитии трещины. При этом предполагают, что развитие трещины во всех материалах сопровождается некоторой пластической деформацией, поскольку энергия разрушения даже наиболее хрупких керамик больше присущих им поверхностных энергий [165].

Второй эффект дисперсной фазы состоит в увеличении шероховатости поверхности разрушения вследствие нерегулярной траектории продвижения трещины [166].

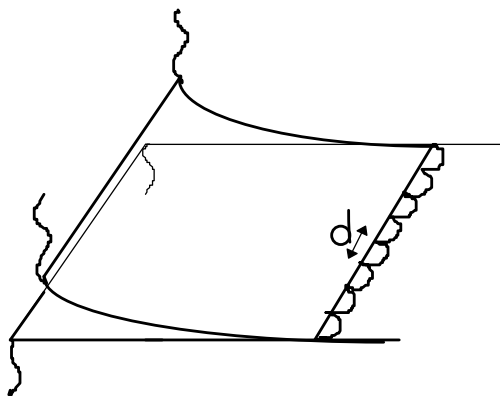


Рис. 1.8. Схема взаимодействия фронта трещины с дисперсными неоднородностями, линейно расположенными на равном расстоянии друг от друга [164]:  
 — — фронт трещины до приложения напряжений;  
 ~ — состояние, предшествующее прорыву фронта и последующему разрушению;  
 $d$  — расстояние между дисперсными неоднородностями

Третий эффект обусловлен взаимодействием трещины и дисперсной фазы, приводящим к затормаживанию распространения разрушения. Такой механизм задержки дисперсными частицами роста трещины схематически показан на рис. 1.8 [164].

В соответствии с изложенным механизмом задержки трещины, Ф.Ф. Ленг [164] показал, что после приложения к композиту внешнего напряжения фронт трещины, который до приложения нагрузки представлял собой прямую линию, начинает продвигаться между каждой парой частиц задержки. При этом образуются новые поверхности разрушения, что способствует увеличению длины фронта трещины. В результате общая энергия, затрачиваемая на разру-

шение композита перед прорывом фронта, увеличивается на величину энергии, расходуемой на образование новой поверхности и на удлинение фронта трещины.

В этой связи, рассматривая цементные системы как материалы композитной структуры с дисперсными включениями (заполнителями), вполне естественно возникает аналогия об изучении прочностных свойств бетонов с позиций механики разрушения и получении при этом новых, более

дифференцированных и эффективных, характеристик поведения материалов под нагрузкой.

Проведенные ранее эксперименты [106, 107, 109, 111...114, 120, 122, 123, 125...127 и др.] по использованию концепции механики разрушения для исследования прочностных свойств композиционных строительных материалов (КСМ) послужили основой для создания стандартной методики по определению характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) бетонов [167].

Задача дальнейших исследований, которые находятся в настоящее время в стадии становления, в этом направлении, заключается в том, чтобы определяемые по единой стандартной методике силовые и энергетические характеристики трещиностойкости цементных систем могли бы быть использованы для накопления банка стандартных справочных данных, сравнения различных составов и технологии изготовления бетонов, сопоставления бетонов при обосновании их выбора на стадии проектирования и расчета конструкций, прогнозирования надежности и долговечности бетона с целью повышения качества и эффективности бетона и конструкций на его основе.

Таким образом, анализ современных представлений о процессах гидратации, структурообразования и синтеза прочности цементных дисперсных систем позволяет сформулировать ряд научных положений, положенных в основу дальнейших экспериментальных исследований по рассматриваемой проблеме.

Современные исследования процессов гидратации и твердения отличаются глубоким проникновением в механизм элементарных стадий – смачивания, адсорбции, растворения, диффузии, собственно химической реакции зародышеобразования и образования гидратов и прочности кристаллического сростка. Оказывая влияние на начальные адсорбционные процессы химико-технологическими приемами приготовления и модифицирования цементных дисперсных систем, можно изменять условия формирования структуры и свойств гидросиликатов кальция и, тем самым, оптимизировать технические характеристики цементных композитных материалов.

Роль добавок в качестве неотъемлемого компонента современного бетона и средств технологического регулирования увеличивается адекватно росту их влияния на гидратацию и структурообразование цемента, свойств бетонных смесей и бетона, что вызывает необходимость более глубокого понимания физических и химических аспектов регулирования и синтеза дисперсно-кристаллитной структуры и конструкционной прочности цементного камня и бетонов нового поколения на его основе.

Поскольку отвердевание новообразований совершается на агрегативном надмолекулярном уровне, синтез механических свойств вяжущих систем во многом предопределен дисперсно-кристаллитной структурой цементного камня, под которой понимают наличие в цементном камне кристаллической фазы в виде коллоидных размеров  $50\div 500 \text{ \AA}$  и пор

размером того же порядка. К сожалению, в современных феноменологических зависимостях связи дисперсно-кристаллитной структуры цементного камня с его прочностью не уделяется должного внимания. Вместе с тем, субмолекулярная гетерогенность структуры цементного камня, то есть наличие в ней блоков мозаики  $L_D$  (кристаллитов), различающихся атомным строением, степенью упорядоченности, ориентацией, размерами, плотностью дислокаций, с одной стороны, лежат в основе дислокационного механизма разрушения цементного камня, а с другой – могут лежать в основе определенного регулирования и управления субмолекулярной гетерогенностью структуры цементного камня с помощью тех или иных химико-технологических факторов модифицирования.

Современное развитие механики материалов позволило установить научные принципы оценки материалов и методов испытания и предложить силовые и энергетические критерии, определяющие действительные предельные состояния по прочности и деформативности.

Поскольку между структурой (тонким строением) и параметрами механики разрушения существует прямая физическая связь, можно найти новые, более дифференцированные и очень эффективные, характеристики механического поведения материалов, что, в свою очередь, открывает дополнительные современные возможности оценки качества и оптимизации механических свойств дисперсных цементных композитов нового поколения.

Программа оценки материалов должна давать информацию, необходимую для прогнозирования с достаточной точностью срока службы и вероятности его разрушения с учетом всех факторов, влияющих на возможное поведение материала при эксплуатации.

Исследование механизмов разрушения необходимо для понимания процессов разрушения, что дало бы возможность получить критерии предельного состояния структуры, определяющей рост трещины и разрушение. Понимание процессов разрушения дает также возможность выявить параметры материала, определяющие его трещиностойкость; эти параметры необходимо знать, если нужно получить материалы с повышенной трещиностойкостью.

Новую возможность такого прогнозирования разрушения открывает контроль за ходом разрушения в исследуемом образце в реальном масштабе времени с помощью метода акустической эмиссии.



## Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИК КАЧЕСТВА ДИСПЕРСНО-КРИСТАЛЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

### 2.1. Структурообразование цементного камня на основе клинкерных минералов и промышленного портландцемента

Данные по изучению влияния добавок на процесс гидратации минералов портландцементного клинкера отражены в наших работах [1, 2].

Трехкальциевый силикат  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) и  $\beta$ -двухкальциевый силикат  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ) являются основными минералами портландцементного клинкера и определяют его важнейшие технические свойства. Было исследовано влияние СП С-3 и НФ на фазовый состав образующихся гидросиликатов кальция (ГСК) в процессе гидратации минералов  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_3\text{S}$ . Гидратацию минералов проводили в суспензии с водотвердым отношением В/Т=300. Добавки СП С-3 и НФ вводили в суспензию в количестве  $60 \text{ мг/дм}^3$ , что составляло 2% от массы минералов. Гидратация минералов проводилась при комнатной температуре в течение 80 сут. Как показано во многих работах, кинетика гидратации в суспензиях практически не отличается от кинетики гидратации в пастах, несмотря на различие в водосиликатных отношениях (В/С). В работе показано, что начиная с отношения В/С=0,45, скорость гидратации силикатов почти не зависит от величины В/С. Через 80 сут синтеза ГСК отфильтровывали и промывали эфиром, а затем высушивали при  $105^\circ\text{C}$ .

Полученные порошкообразные ГСК прессовали в таблетки. Были получены ионизационные рентгенограммы образцов ГСК на дифрактометре ДРОН-2. В табл. 2.1 представлены основные линии ( $\text{Å}$ ) негидратированных минералов и гидратированных минералов  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_3\text{S}$  как без добавок СП, так и в их присутствии. Ионизационные рентгенограммы гидратированных минералов представлены на рис. 2.1 и 2.2.

Из данных табл. 2.1 следует, что на ионизационных рентгенограммах всех образцов наблюдается исчезновение некоторых линий, характерных для негидратированных образцов  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_3\text{S}$ , и появление новых линий. На ионизационных рентгенограммах гидратированных образцов  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  наблюдается смещение одной части линий в сторону меньших углов, другая часть линий смещена в сторону больших углов. Это указывает на изменение периодов идентичности кристаллической решетки  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Перестройка кристаллической решетки  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  вызвана взаимодействием этого минерала с водой. На ионизационных рентгенограммах гидратированных образцов  $\text{C}_3\text{S}$  на-

блюдается смещение линий только в сторону меньших углов, в сторону увеличения периодов идентичности кристаллической решетки  $C_3S$ , что указывает на перестройку её, вызванную взаимодействием  $C_3S$  с водой.

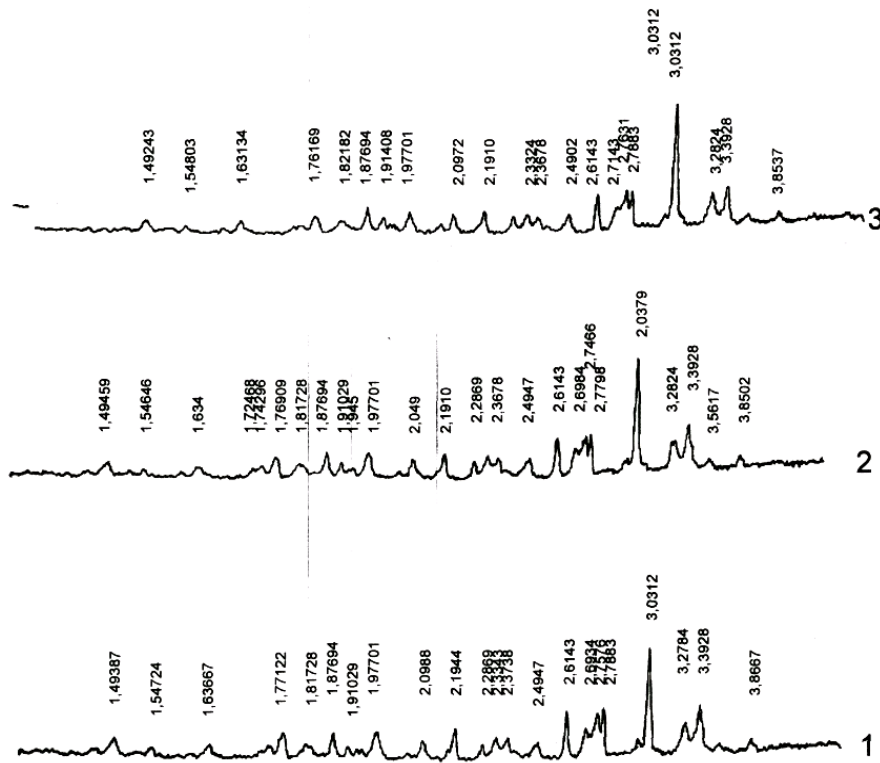


Рис. 2.1. Ионизационные рентгенограммы гидратированных образцов  $C_3S$ : 1 – без добавок СП; 2 – с добавкой С-3; 3 – с добавкой НФ

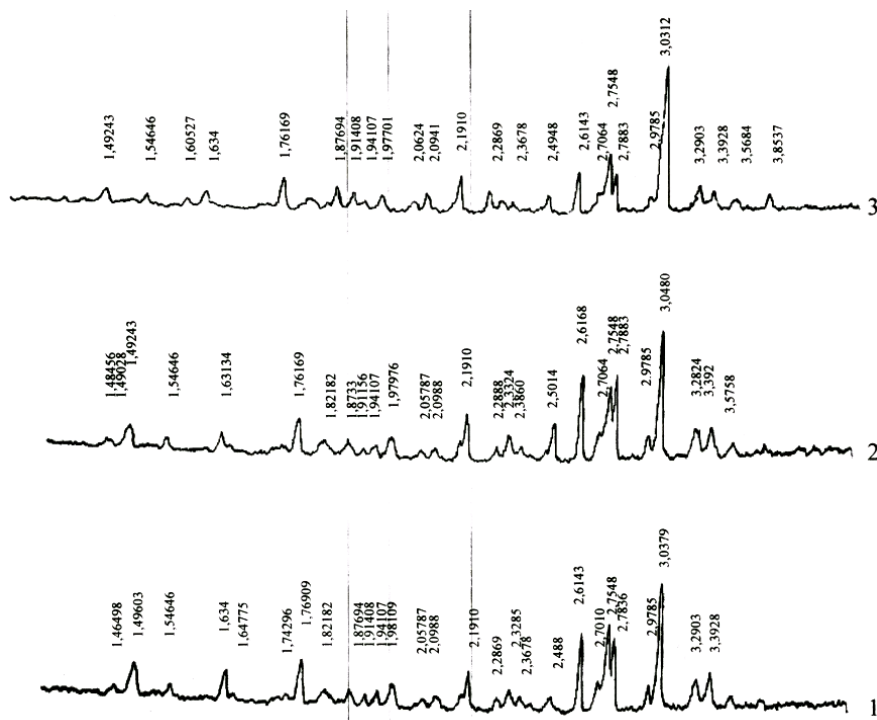


Рис. 2.2. Ионизационные рентгенограммы гидратированных образцов  $\beta-C_2S$ : 1 – без добавок СП; 2 – с добавкой С-3; 3 – с добавкой НФ

Таблица 2.1

$\beta$ -C <sub>2</sub> S				C <sub>3</sub> S			
негидратированный	гидратированный без добавок	гидратированный с С-3	гидратированный с НФ	негидратированный	гидратированный без добавок	гидратированный с С-3	гидратированный с НФ
1	2	3	4	5	6	7	8
	3,39 25%	3,57 сл.	3,85 сл.		3,86 сл.	3,85 сл.	3,85 сл.
3,20 сл.	3,29 20%	3,39 20%	3,57 сл.		3,39 45%	3,56 сл.	
3,02 сл.	3,04 100%	3,28 20%	3,39 сл.	3,03 80%	3,28 20%	3,39 40%	3,39 40%
2,84 сл.	2,98 10%	3,05 100%	3,29 ~10%	2,97 сл.	3,03 100%	3,28 25%	3,28 30%
2,77 100%	2,78 50%	2,98 ~10%	3,03 100%	2,78 100%	2,97 30%	3,03 100%	3,03 100%
	2,75 60%	2,79 60%	2,98 <10%	2,75 90%	2,79 50%	2,97 30%	2,98 сл.
2,72 90%	2,70 10%	2,75 50%	2,79 ~20%	2,60 90%	2,76 45%	2,78 35%	2,79 40%
2,60 40%	2,61 50%	2,70 20%	2,75 ~40%		2,70 40%	2,75 30%	2,76 40%
2,45 20%	2,49 сл.	2,62 60%	2,70 ~10%		2,61 50%	2,70 25%	2,71 20%
2,38 ~20%	2,37 сл.	2,50 30%	2,61 ~25%			2,61 35%	2,61 ~40%
	2,33 сл.	2,39 сл.	2,50 <10%		2,50 сл.	2,50 10%	2,49 <10%
2,27 ~20%	2,29 сл.	2,33 ~10%	2,37 сл.	2,32 сл.	2,37 сл.	2,37 ~10%	2,37 сл.
2,18 40%	2,19 25%	2,29 сл.	2,29 ~10%		2,33 сл.		2,33 сл.
2,14 сл.	2,10 сл.	2,19 30%	2,19 ~20%	2,19 60%	2,29 сл.	2,29 ~10%	2,25 ~40%
2,04 сл.	2,06 сл.	2,10 сл.	2,09 <10%		2,19 30%	2,19 15%	2,19 ~10%
2,01 сл.	1,98 10%	2,06 сл.	2,06 сл.		2,09 сл.	2,09 ~10%	2,09 <10%
1,97 20%	1,94 сл.	1,98 10%	1,98 сл.	1,97 сл.	1,98 20%	1,98 15%	1,98 ~10%
	1,91 сл.	1,94 сл.	1,94 сл.	1,94 10%	1,91 сл.	1,94 сл.	1,91 сл.
1,88 ~15%	1,87 сл.	1,91 сл.	1,91 сл.		1,88 15%	1,91 сл.	1,88 ~10%
	1,82 сл.	1,87 сл.	1,88 ~10%		1,82 сл.	1,88 ~10%	
1,78 ~15%	1,77 30%	1,82 сл.	1,82 50%	1,82 сл.		1,82 сл.	1,82 сл.

Окончание табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
1,70 ~10%	11,74 сл.	1,76 ~30%	1,76 20%	1,77 50%	1,77 20%	1,77 ~10%	1,76 сл.
	1,65 сл.	1,63 сл.	1,63 сл.	1,68 35%	1,64 сл.	1,74 сл.	
1,62 30%	1,63 25%		1,60 сл.	1,54 20%	1,55 сл.	1,72 сл.	1,63 сл.
1,54 сл.	1,54 сл.	1,55 сл.	1,55 сл.			1,63 сл.	
1,52 сл.	1,50 25%	1,49 ~10%	1,49 сл.		1,49 сл.	1,55 сл.	1,55 сл.
1,47 сл.	1,46 сл.	1,48 сл.		1,48 40%		1,49 сл.	1,49 сл.

Сравнивая ионизационные рентгенограммы гидратированных образцов  $\beta$ - $C_2S$  и  $C_3S$ , можно сделать вывод, что линии  $\beta$ - $C_2S$  более интенсивные, менее размытые, а в области больших углов меньше дублетов. Это указывает на лучшую степень закристаллизованности продуктов гидратации  $\beta$ - $C_2S$ .

Анализ ионизационных рентгенограмм показал, что в образцах  $\beta$ - $C_2S$ , гидратированных без добавок СП, присутствуют 2 фазы:

- фаза  $C_2SH$  (А): линии (Å) – 3,29 (20%); 3,04 (100%); 2,70 (70%); 2,61 (50%); 2,33 (сл.); 2,19 (25%); 2,10 (сл.); 2,06 (сл.); 1,94 (сл.); 1,65 (сл.); 1,54 (сл.);

- фаза  $C_2SH$  (В): линии (Å) – 3,39 (25%); 2,98 (10%); 2,78 (60%); 2,75 (60%); 2,49 (сл.); 2,37 (сл.); 2,29 (сл.); 1,98 (10%); 1,87 (сл.); 1,82 (сл.); 1,77 (30%); 1,63 (25%).

Фазы формируются приблизительно в равных количествах.

В образцах  $\beta$ - $C_2S$ , гидратированных в присутствии СП С-3, наблюдаются также 2 фазы.

Фаза  $C_2SH$  (А): линии (Å) – 3,28 (20%); 3,05 (100%); 2,79 (60%); 2,70 (20%); 2,62 (60%); 2,29 (сл.); 2,19 (30%); 2,10 (сл.); 2,06 (сл.); 1,91 (сл.); 1,76 (30%); 1,55 (сл.).

Фаза  $C_2SH$  (В): линии (Å) – 3,57 (сл.); 3,39 (20%); 2,98 (10%); 2,75 (50%); 2,50 (30%); 2,39 (сл.); 1,98 (10%); 1,94 (сл.); 1,87 (сл.); 1,82 (сл.); 1,63 (сл.).

СП С-3 препятствует кристаллизации этих фаз, так как относительная интенсивность линий этих фаз в присутствии СП С-3 меньше. Фаза  $C_2SH$  (А) преобладает.

В образцах  $\beta$ - $C_2S$ , гидратированных в присутствии СП НФ, наблюдаются 3 фазы.

Фаза  $C_2SH$  (А): линии (Å) – 3,29 (10%); 3,03 (100%); 2,79 (20%); 2,70 (10%); 2,61 (25%); 2,29 (10%); 2,19 (20%); 2,09 (<10%); 2,06 (сл.); 1,91 (сл.); 1,76 (20%); 1,60 (сл.); 1,55 (сл.).

Фаза  $C_2SH$  (B): линии ( $\text{Å}$ ) – 3,57 (сл.); 3,39 (сл.); 2,98 (<10%); 2,75 (40%); 2,50 (10%); 2,37 (сл.); 1,98 (сл.); 1,94 (сл.); 1,82 (50%); 1,63 (сл.).

Фаза  $C_2SH$  (C): линии ( $\text{Å}$ ) – 3,85 (сл.); 3,03 (100%); 2,70 (10%); 1,88 (10%).

Суперпластификатор НФ, внедряясь в кристаллическую решетку  $\beta$ - $C_2S$ , создает большие стерические затруднения, чем С-3, поэтому формируется больше фаз. Преобладает фаза  $C_2SH$  (A).

В образцах минерала  $C_3S$ , гидратированных без добавок СП, присутствуют 3 фазы.

Фаза  $C_2SH$  (A): линии ( $\text{Å}$ ) – 3,28 (20%); 3,03 (100%); 2,79 (50%); 2,70 (40%); 2,61 (50%); 2,29 (сл.); 2,19 (30%); 2,09 (сл.); 1,91 (сл.); 1,64 (сл.); 1,55 (сл.).

Фаза  $C_2SH$  (B): линии ( $\text{Å}$ ) – 3,39 (45%); 2,97 (30%); 2,76 (45%); 2,50 (сл.); 2,37 (сл.); 1,98 (20%); 1,82 (сл.); 1,77 (20%).

Фаза  $C_2SH$  (C): линии ( $\text{Å}$ ) – 3,86 (сл.); 3,03 (100%); 2,50 (сл.); 2,33 (сл.); 1,88 (15%).

Преобладает фаза  $C_2SH$  (A).

Нестехиометричность и дефектность структуры  $C_3S$  являются причиной формирования в кристаллической решетке минерала нескольких фаз под действием воды.

В образцах  $C_3S$ , гидратированных в присутствии СП С-3, наблюдаются фазы:

- фаза  $C_2SH$  (A): линии ( $\text{Å}$ ) – 3,28 (25%); 3,03 (100%); 2,70 (25%); 2,61 (35%); 2,29 (10%); 2,19 (15%); 2,09 (10%); 1,91 (сл.); 1,77 (10%); 1,74 (сл.); 1,72 (сл.); 1,55 (сл.);

- фаза  $C_2SH$  (B): линии ( $\text{Å}$ ) – 3,56 (сл.); 3,39 (40%); 2,97 (30%); 2,78 (35%); 2,75 (30%); 2,50 (10%); 2,37 (10%); 1,98 (15%); 1,94 (сл.); 1,82 (сл.); 1,63 (сл.).

- фаза  $C_2SH$  (C): линии ( $\text{Å}$ ) – 3,85 (сл.); 3,03 (100%); 2,50 (10%); 1,88 (10%).

В присутствии СП С-3 формируются те же фазы, но относительная интенсивность их линий меньше вследствие меньшей степени закристаллизованности образовавшихся фаз. Преобладает фаза  $C_2SH$  (A).

В образцах  $C_3S$ , гидратированных в присутствии СП НФ, присутствуют 3 фазы:

Фаза  $C_2SH$  (A): линии ( $\text{Å}$ ) – 3,28 (30%); 3,03 (100%); 2,71 (20%); 2,61 (40%); 2,25 (40%); 2,19 (10%); 2,09 (<10%); 1,91 (сл.); 1,76 (сл.); 1,55(сл.).

Фаза  $C_2SH$  (B): линии ( $\text{Å}$ ) – 3,39 (40%); 2,98 (сл.); 2,79 (40%); 2,76 (40%); 2,49 (<10%); 2,37 (сл.); 1,98 (10%); 1,82 (сл.); 1,63 (сл.).

Фаза  $C_2SH$  (C): линии ( $\text{Å}$ ) – 3,85 (сл.); 3,03 (100%); 2,49 (<10%); 2,33 (сл.); 1,88 (-10%).

Относительная интенсивность линий выделившихся фаз меньше в присутствии СП НФ, чем без этого СП.

С добавкой СП НФ фазы  $C_2SH(A)$  и  $C_2SH(B)$  формируются в равной степени. Во всех случаях фаза  $C_2SH(C)$  формируется хуже.

По Калоусеку, фазы, выделяющиеся при гидратации  $\beta-C_2S$  и  $C_3S$ , имеют состав:



Как видно, взаимодействие минералов  $\beta-C_2S$  и  $C_3S$  с водой при данных условиях синтеза происходит непрерывно и приводит к образованию нескольких бертоллидных фаз, твердых растворов внедрения с различными областями гомогенности по CaO и H<sub>2</sub>O. Как видно из формул, взаимодействие  $\beta-C_2S$  и  $C_3S$  с водой происходит непрерывно. При гидратации  $\beta-C_2S$  образуется две фазы и только в присутствии СП НФ появляется третья фаза. При гидратации  $C_3S$  образуется три фазы как в присутствии добавок СП, так и в их отсутствии. При соприкосновении  $\beta-C_2S$  с водой молекулы воды адсорбируются как на атомах кальция и кремния, так и на атомах кислорода. Расстояние между атомами Ca<sub>II</sub> и кислорода больше, чем Ca<sub>I</sub>-O и ещё больше, чем Si-O. Поэтому рвутся связи Ca<sub>II</sub>-O и сразу же нарушается координационная насыщенность атомов кальция.

Атомы Ca<sub>II</sub>, находящиеся в пустотах структуры между тетраэдрами, начинают диффундировать в кристаллической решетке с тем, чтобы занять в ней такое положение, которое привело бы к валентной (координационной) насыщенности. Диффузия в твердом кристаллическом веществе, несмотря на дефекты, протекает медленно. Поэтому катионы кальция при наличии связанной воды в структуре не успевают сформировать колонки из Ca<sub>II</sub>-O, а просто статистически распределяются в кристаллической решетке, образуя области гомогенности, состоящей из большого числа химических соединений, отличающихся друг от друга разным числом атомов в элементарной ячейке. Эти соединения как бы продолжают друг друга, простираясь от 1,8 CaO до 2,4 CaO. Разрушение колонок из Ca<sub>II</sub>-O приводит к разрушению колонок и из Ca<sub>I</sub>-O, их перестройке и миграции атомов Ca<sub>I</sub>. Поэтому при гидратации  $\beta-C_2S$  образуются только две фазы переменного состава, два бертоллида. Громоздкие молекулы СП С-3 адсорбируются только на катионах кальция и кремния и способствуют более быстрому разрыву связи Ca-O, диспергируют структуру и создают стерические затруднения при формировании новых фаз в недрах старой кристаллической решетки  $\beta-C_2S$ . Такое же действие оказывает и СП НФ, но стерические затруднения СП НФ больше, поэтому формируются 3 фазы переменного состава, хотя преобладают две:  $C_2SH(A)$  и  $C_2SH(B)$ .

В кристаллической решетке  $C_3S$  атомы кальция находятся в трех валентных состояниях: в островном кремнекислородном мотиве, в первой полусфере остатка решетки CaO и во второй полусфере остатка решетки

CaO. Расстояния Ca-O в этой части структуры  $C_3S$  меняются. Значит, меняется и валентность (координационное число) Ca. Разность длин Si-O-связей в  $SiO_4$ -тетраэдрах колеблется в пределах 0,1-0,15 Å. Значительная часть ионов  $Ca^{2+}$  в  $C_3S$  имеет несимметричное окружение. При соприкосновении  $C_3S$  с водой молекулы воды адсорбируются как на катионах кальция и кремния, так и атомах кислорода. Связь Ca-O рвется там, где она длиннее, а значит и слабее. Нарушается координация катионов кальция, молекулы воды, внедрившиеся в кристаллическую решетку  $C_3S$ , также нарушают координацию кальция. Это является причиной перестройки кристаллической решетки  $C_3S$ . Катионы кальция перемещаются на такие расстояния, чтобы было реализовано валентное насыщение. Перемещаясь, катионы кальция попадают в новое окружение, в связи с чем координационное число атомов меняется. Так как катионы кальция перемещаются в кристаллической решетке, то этот процесс протекает медленно. При этом состав непрерывно меняется, что приводит к образованию областей гомогенности (однородности) по CaO и  $H_2O$ . Области гомогенности включают в себя множество химических соединений с разным числом атомов в элементарной ячейке. Так как в  $C_3S$  кальций находится в трех валентных состояниях, то и формируются три фазы переменного состава. Роль СП С-3 и НФ сводится к диспергированию частиц  $C_3S$  и к созданию стерических затруднений при формировании фаз переменного состава.

Структуры кристаллических решеток  $\beta-C_2S$  и  $C_3S$  дефектны. В основном это точечные дефекты-вакансии, одномерные дефекты-дислокации. Вводя молекулы СП С-3 в кристаллические решетки  $\beta-C_2S$  и  $C_3S$ , мы делаем их более активными, реакционноспособными. Однако в присутствии данных СП и большом водотвердом отношении формируется только ближний порядок в структуре ГСК.

При затворении портландцемента водой происходят химические реакции, обуславливающие твердение цементного теста. При этом при взаимодействии составляющих цемента с водой идут два процесса. Прежде всего, происходит непосредственное присоединение молекул воды, или истинная гидратация. Второй процесс характерен взаимодействием минералов цемента с водой с их разложением – гидролиз. Обычно применяют термин «гидратация» ко всем типам реакций цемента с водой, т.е. как к истинной гидратации, так и к гидролизу [3].

В общем случае гидратация представляет собой процесс взаимодействия вещества с водой с образованием гидратного соединения. В процессе гидратации исходных зерен играет большую роль их пористость. Зерна цемента представляют собой капиллярно-пористые тела, покрытые к тому же сетью мелких трещин. При соприкосновении с водой зерна цемента практически мгновенно всасывают её, и реакция гидратации протекает на сильно развитой поверхности, значительная часть которой приходится на срединную часть частицы. Развитие реакции внутри зерен приводит к

расширению последних и служит источником питательного вещества для кристаллов, растущих в направлении от поверхности частицы.

На процессе гидратации существенно сказываются микросвойства воды – диэлектрическая проницаемость, структурные особенности. Формирование физического контакта воды как жидкости с цементными минералами связано, с одной стороны, с возникновением водородных связей, с другой – с текучестью воды (малая вязкость). Возможны различные способы воздействия на структуру воды: химический (введение в воду водорастворимых добавок), физический (тепловой, магнитный, ультразвуковой и др.), физико-химический (электрохимическая обработка, обработка нерастворимыми веществами) [4].

В работах [5...9] показано, что и в модельной системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , и в цементных системах наблюдается явление самоорганизации структуры. Причем в присутствии химических добавок, в частности, СП С-3, это явление проявляется более ярко. Автоколебания, возникающие в рассматриваемых системах, указывают на их чрезвычайную сложность, а также на нелинейный характер протекающих в них процессов. Все макро- и микроскопические процессы происходят когерентно (согласованно). Один из этих процессов является автокаталитическим. В результате автокатализа в системе действует обратная связь. Поскольку в системах развиваются состояния неустойчивости, то в них действует положительная обратная связь. При положительной обратной связи происходит суммирование ее сигналов с сигналами прямой связи. Сигналы прямой связи усиливаются и вызывают более сильные сигналы в обратной связи. Это понижает стабильность системы. Физико-химические процессы в названных системах протекают с различными скоростями. Если хотя бы один из этих процессов развивается быстрее всех остальных, то другие как бы «замирают» по сравнению с ним, что ведет к возникновению автоколебаний в рассматриваемых системах, то есть к явлению самоорганизации структуры.

В работе [8] комплексонометрическим титрованием в модельной системе показано, что СП С-3, адсорбируясь на адсорбционных центрах поликремневой кислоты, замедляет одни процессы, вследствие чего ускоряются другие, и различие между константами скоростей отдельных стадий процесса возрастает. В системе развивается состояние неустойчивости.

Именно явлением самоорганизации структуры (усилением автоколебаний) в цементной системе в присутствии СП С-3 можно объяснить известное из практики положение о более быстром ухудшении удобоукладываемости бетонных смесей, приготовленных с применением СП.

В цементных дисперсных системах дисперсной средой является водный раствор электролита. Связанная поверхностью вода (вода ограниченных слоёв) – это и есть вода двойного электрического слоя. Такой подход объясняет ряд явлений, происходящих в вяжущих дисперсных системах [4].



Твердеющая цементная паста представляет собой высококонцентрированный полиэлектrolит, изменяющийся во времени. С этой точки зрения, основными электрохимическими характеристиками процесса гидратации цементной пасты могут служить электропроводность и электродные потенциалы металлов, опущенные в цементные пасты. В процессе схватывания и твердения цементного теста происходят сложные физико-химические процессы взаимодействия клинкерных минералов с водой. При этом образуются новые химические соединения, изменяется концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{H}^{1+}$ ,  $\text{OH}^{1-}$  в жидкой фазе, уменьшается количество свободной воды. Поэтому электропроводность цементной пасты будет изменяться в процессе гидратации минералов портландцемента. Электропроводность цементных паст зависит также от изменения структуры воды и температуры [10].

Физико-химические процессы, протекающие в цементных пастах, в сильной степени зависят от структурных изменений воды. Молекулы воды связаны между собой водородными связями. В результате в воде существуют специфические механизмы переноса протона, отсутствующие в других жидкостях. Вода малодиссоциирующее вещество, но в присутствии таких адсорбентов и катализаторов, какими являются минералы портландцемента, вода не только диссоциирует на ионы водорода  $\text{H}^+$  и ионы гидроксила  $\text{OH}^-$ , но и распадается на свободные атомы водорода  $\text{H}^\bullet$  и свободные радикалы  $\text{OH}^\bullet$  [11]. Образующиеся ионы водорода  $\text{H}^+$  и свободные атомы  $\text{H}^\bullet$  подходят с одной стороны к цепочке молекул воды, связанных водородной связью, и вызывают появление свободного протона с другой стороны цепочки. Этим обуславливается самая высокая подвижность протонов в воде ( $U_{\text{H}^+} = 349 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$ ), что позволяет считать, что электропроводность цементных паст обуславливается исключительно переносом протонов и их подвижностью.

Подвижность протонов заметно зависит от упорядоченности молекул воды. Можно однозначно утверждать, что подвижность протонов связана со степенью упорядоченности молекул воды и растет с увеличением этой упорядоченности. В свою очередь, структура воды зависит от количества и характера растворенных в цементной пасте веществ. Так, упорядочивающими вокруг себя структуру воды являются ионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^{1-}$ . Вблизи этих ионов ослабляется трансляционное движение молекул воды: они становятся менее подвижными, чем в чистой воде. Если степень упорядоченности воды зависит от концентрации реагентов, с которыми она вступает в реакцию, и от продуктов этой реакции, а также от температуры, то в цементной пасте возможны автоколебательные процессы. Действительно, вначале скорость реакции взаимодействия воды с минералами портландцемента нарастает за счет роста упорядоченности структуры воды, но с ростом скорости растет и тепловыделение. Когда тепловыделение становится больше теплоотвода, начинает расти температура. С рос-

том температуры падает степень упорядоченности воды, из-за чего реакция замедляется и останавливается. Вследствие теплоотдачи температура снова понижается, упорядоченность воды увеличивается, и реакция взаимодействия воды возобновляется. Структура воды в цементной пасте непрерывно меняется.

В начальный период гидратации при соприкосновении частиц цемента с водой на контактной поверхности сразу же начинают идти реакции растворения кристаллов безводных минералов и результатом их протекания является насыщение воды затворения ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и др. В течение первых нескольких минут вода, находящаяся в порах заформованного цементного теста, пересыщается ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и насыщается ионами  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , в раствор переходят и небольшие количества ионов алюминия, железа и кремния [4].

Нами была исследована кинетика гидратации цементной пасты методом измерения электропроводности в зависимости от водоцементного отношения (В/Ц) и в присутствии добавок СП С-3 и ПДО-М. Исследовали параметр электросопротивления цементной пасты с помощью цифрового вольтметра типа В7-27А/1. В опытах использовали измерительную ячейку прямоугольного сечения с размерами 10x10x50 мм, электродами являлись боковые стенки по длине ячейки, выполненные из сплава 12Х18Н10Т. Остальные детали ячейки изготавливались из фторопласта-4.

В экспериментальных исследованиях использовали бездобавочный сульфатостойкий портландцемент активностью 41,0 МПа с нормальной плотностью 0,24 и чистые клинкерные минералы –  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . Минералогический состав портландцемента в % составлял:  $\text{C}_3\text{S}$  – 50;  $\text{C}_2\text{S}$  – 24;  $\text{C}_3\text{A}$  – 5 и  $\text{C}_4\text{AF}$  – 17. Начало схватывания – 3 ч 50 мин и конец схватывания – 5 ч 10 мин. Добавки для бетонов: СП С-3 в соответствии с нормативным документом ТУ 6-36-020429-625 и ПДО-М [12].

После приготовления цементная паста помещалась в собранную ячейку и уплотнялась вибрационным воздействием. Кинетика изменения комплексного электросопротивления цементной пасты приведена на рис. 2.3...2.5.

На рис. 2.3 представлены кривые изменения электропроводности цементных паст с различным водоцементным отношением. Видно, что все кривые имеют колебательный характер, колебания низкочастотные. Вначале вода энергично взаимодействует с минералами портландцемента. Выделяется теплота, увеличивается температура, усиливаются трансляционные движения молекул воды, и упорядоченность ее падает. Подвижность протонов, зависящая от упорядоченности воды, уменьшается, и электропроводность цементной пасты падает. Реакция приостанавливается. Тепловыделение уменьшается, температура понижается, упорядоченность воды увеличивается, подвижность протонов возрастает, и электропроводность снова увеличивается. Видно, что с увеличением водоцементного отношения колебательный характер взаимодействия воды с минералами порт-

ландцемента ослабляется. При водоцементном отношении, равном 0,42, колебания электропроводности отсутствуют. Это можно объяснить тем, что при увеличении количества воды в цементной пасте уменьшается влияние катионов на степень ее упорядоченности.

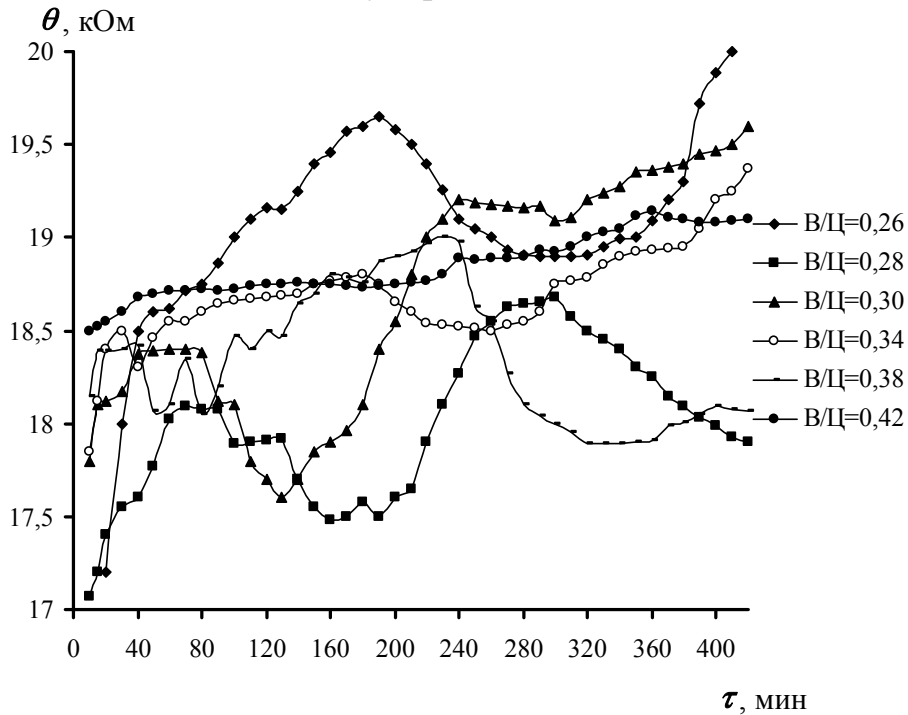


Рис. 2.3. Кинетика изменения электропроводности цементной смеси при различных В/Ц отношениях

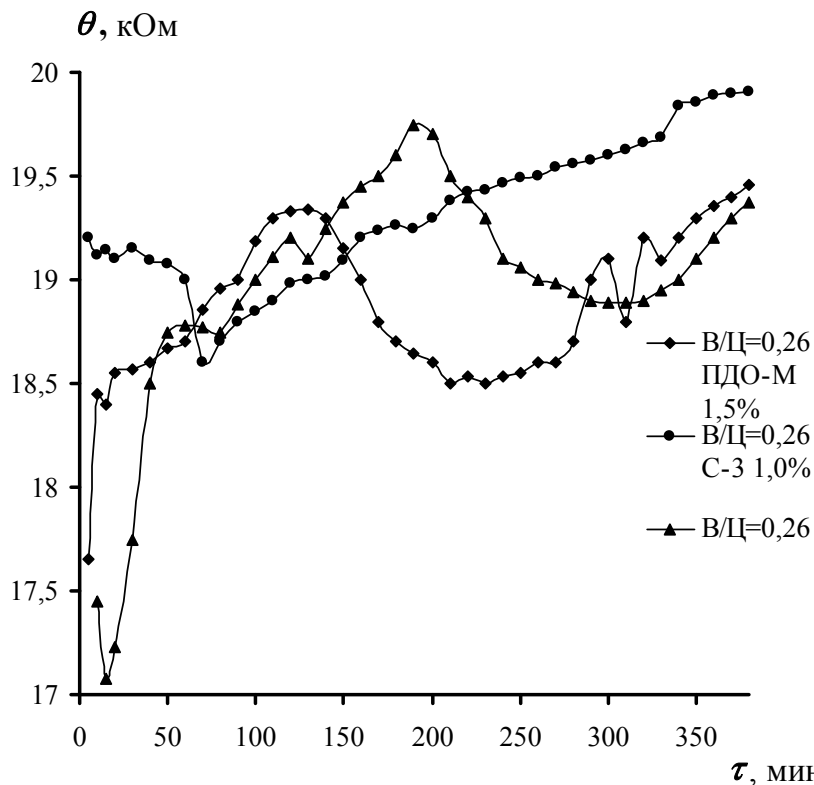


Рис. 2.4. Кинетика изменения электропроводности цементной композиции

Кривые изменения электропроводности цементных паст, полученных при  $V/C=0,26$ , без добавок, а также в присутствии СП С-3 и добавки ПДО-М, представлены на рис. 2.4. Видно, что в присутствии СП С-3 колебания электропроводности выражены слабо. Можно предположить, что СП С-3 оказывает разупорядочивающее действие на воду в цементной пасте. Добавка же ПДО-М, наоборот, упорядочивает структуру воды, наблюдаются колебания электропроводности.

На рис. 2.5 представлены кривые изменения электропроводности цементного теста при  $V/C=0,3$ , без добавок и в присутствии суперпластификатора С-3 (1,0 %) и ПДО-М (1,5 %), а также кривые изменения электропроводности паст, приготовленных из чистых мономинеральных вяжущих  $\beta$ -двухкальцевого силиката  $\beta-2CaO \cdot SiO_2$  и трехкальцевого силиката  $3CaO \cdot SiO_2$ .

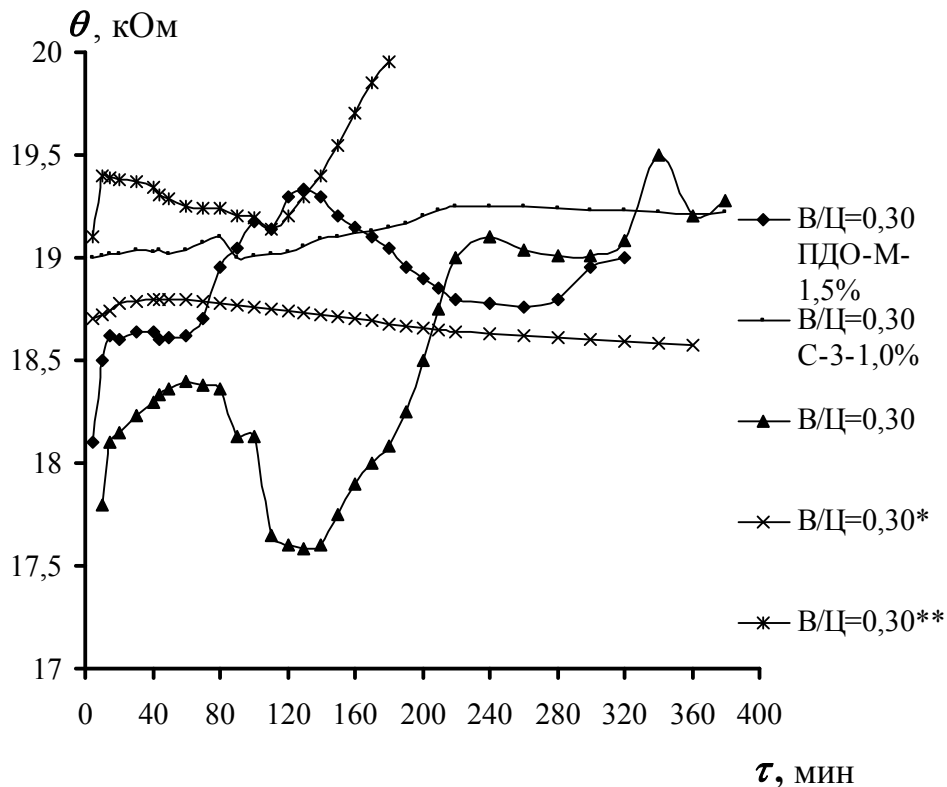


Рис. 2.5. Кинетика изменения электропроводности цементных и мономинеральных композиций в присутствии суперпластификаторов С-3 и ПДО-М:  
\* —  $3CaO \cdot SiO_2$ , \*\* —  $\beta-2 CaO \cdot SiO_2$

Из графиков, приведенных на рис. 2.5, следует, что колебания электропроводности в цементном тесте при  $V/C=0,3$  в присутствии СП С-3 также отсутствуют. Отсутствуют колебания электропроводности и при гидратации названных минералов клинкера. При гидратации трехкальцевого силиката электропроводность пасты большая, чем при гидратации двухкальцевого силиката. В высококонцентрированной суспензии трехкальцевого силиката диссоциация воды идет интенсивнее и концентрация

ионов водорода больше. Катионы кальция  $\text{Ca}^{2+}$  оказывают упорядочивающее действие на воду, но уступают в этом катионам  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , которые имеются в минералах портландцемента. Поэтому процесс гидратации минералов  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  не имеет колебательного характера.

Таким образом, кривая  $\theta = f(\tau)$  в зависимости от концентрации цементной пасты (В/Ц отношения) и вида добавки достаточно четко идентифицируется временем проявления колебаний и характером колебаний. В целом  $\theta$  меняется со временем по кривой, логарифмически стремящейся к предельной величине  $\theta_{\text{п}}$ . При этом в процессе приближения к  $\theta_{\text{п}}$  периодические изменения  $\theta$  носят затухающий характер.

На основании проведенных опытов в твердеющей цементной системе был зарегистрирован самопроизвольный автоколебательный процесс изменения ее электросопротивления. Это свидетельствует о проявлении самоорганизующихся процессов, сопровождающих структурирование при твердении концентрированных цементных систем.

Ранее в работах [5, 6, 11] было показано, что в модельной системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , а также в твердеющих цементных системах наблюдается явление самоорганизации. Проведенная комплексная работа подтвердила это явление. В присутствии СП С-3 явление самоорганизации структуры проявляется более ярко в указанных системах. Автоколебания, возникающие в системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  и твердеющей цементной пасте, указывают на чрезвычайную сложность этих систем, а также на нелинейный характер протекающих в них процессов.

Физико-химические процессы в названных выше системах протекают с различными скоростями. Если хотя бы один из этих процессов развивается гораздо быстрее всех остальных, то другие процессы как бы «замирают» по сравнению с ним. Это ведёт к возникновению автоколебаний в рассматриваемых системах, то есть к явлению самоорганизации структуры. В присутствии СП С-3 скорость одного из процессов возрастает, а автоколебания усиливаются.

Было исследовано влияние СП С-3 на процесс поглощения катионов кальция поликремниевой кислотой в модельной системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  брались в молярном соотношении, равном 1. Водотвердое отношение В/Т было равно 60. Синтез гидросиликатов кальция вели при комнатной температуре. СП С-3 вводился в систему в количестве 0,1; 0,2; 0,5; и 2,0% от массы твердой фазы. Результаты опытов, полученные комплексометрическим титрованием, представлены на рис.2.6 [8].

В работе [13] показано, что в системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  при определенных соотношениях констант скоростей отдельных стадий процесса гидратации развивается состояние неустойчивости. СП С-3, адсорбируясь на адсорбционных центрах поликремневой кислоты, замедляет одни процессы, вследствие чего ускоряются другие, и различие между константами скоростей отдельных стадий возрастает. В системе развивается состояние неустойчивости.

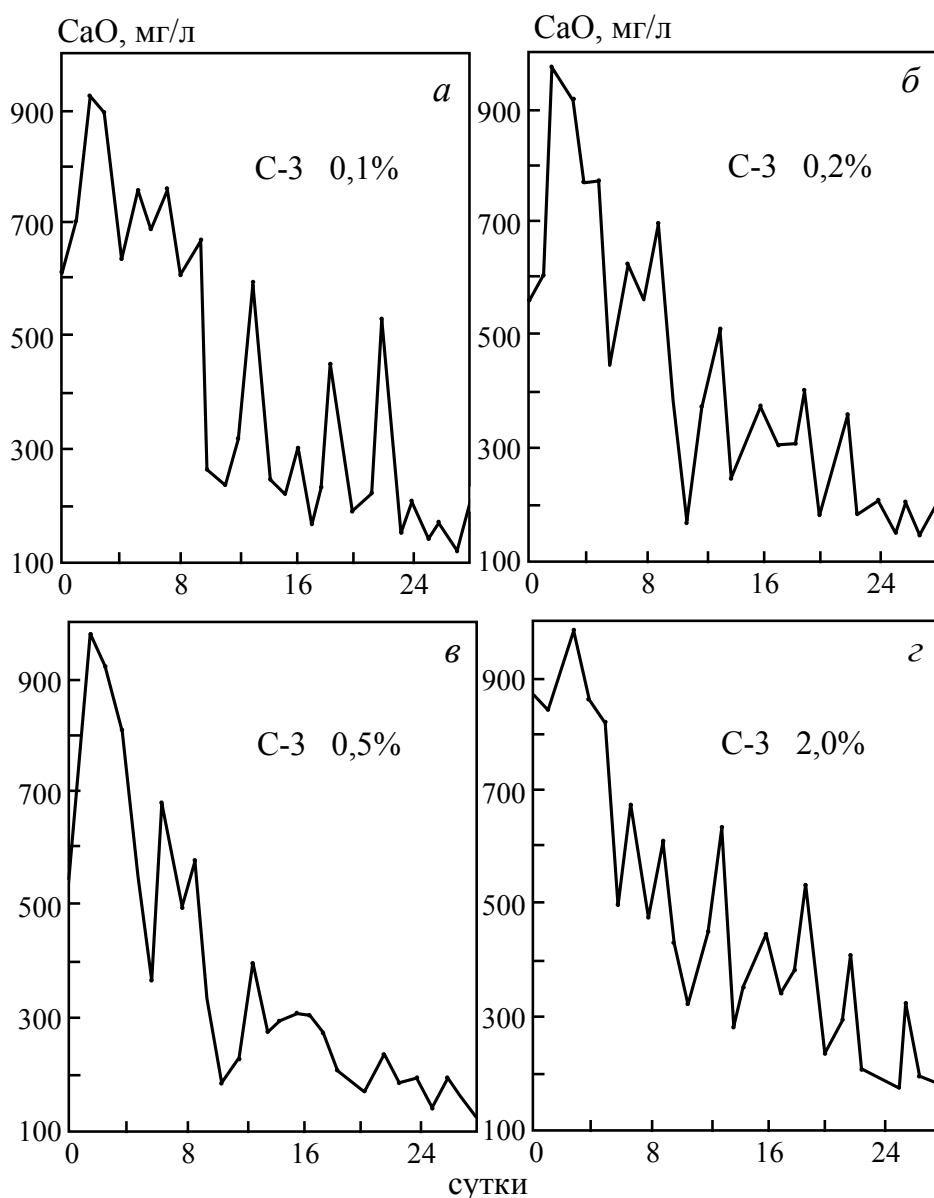


Рис. 2.6. Кинетика поглощения катионов кальция поликремниевой кислотой в системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  в присутствии суперпластификатора С-3 [8]

Как видно из графиков рис. 2.6 [8], процесс поглощения катионов кальция поликремниевой кислотой имеет колебательный неустойчивый характер. Из графических зависимостей следует, что колебания с большими амплитудами чередуются с колебаниями малой амплитуды. Амплитуда колебаний зависит от количества введенного СП. С увеличением количества СП амплитуда колебаний уменьшается. Колебания затухающие. Через 28 суток синтеза колебания незначительны. Амплитуда колебаний невелика.

## 2.2. Влияние химических добавок на модифицирование структуры ГСК

Образующиеся на основе дисперсной системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  ГСК являются основным связующим веществом и носителем механической прочности в цементных и известково-кремнеземистых бетонах. При этом фазовый состав и структура ГСК определяют все качественные характеристики последних.

Многочисленными исследованиями установлено, что в ходе синтеза изменяется фазовый состав и структура ГСК. Главную роль в такой системе с учетом низкой растворимости кремнезема, которая, как известно, не превосходит 15... 30 мг/л, играют адсорбционные процессы, протекающие на поверхности частиц кремнезема. Поэтому, оказывая влияние на адсорбционные процессы, можно изменять структуру и свойства ГСК.

В данной работе приведены сведения об изучении влияния добавок апротонных кислот на электрофизические свойства ГСК, которые позволяют полнее познать их физико-химическую природу, тип химической связи, влияние примесей на структуру. Наиболее чувствительной к изменению состава, структуры, природы и концентрации дефектов является удельная электропроводность. Механизм проводимости, тип и концентрация носителей (особенно в области собственной проводимости) определяются условиями их собственной генерации, которые, в свою очередь, зависят от характера химической связи между атомами в кристалле, от ее прочности, от типа кристаллической структуры, от концентрации и типа дефектов. Особенно важную роль для оценки концентрации и поведения примесей в кристаллической решетке играет изучение удельной электропроводности ( $\sigma$ ) ГСК [1].

Приводятся экспериментальные результаты исследования влияния добавок АК  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  при 30; 50 и 75°C на удельную электропроводность поликристаллических образцов ГСК и на энергию активации этого процесса, поскольку на температурный ход подвижности носителей электрического тока влияет природа химической связи.

Для исследования влияния добавок на удельную электропроводность ГСК прессовали в таблетки и на компенсационной четырехзондовой установке измеряли удельное сопротивление образцов ГСК. Результаты измерений представлены в табл. 2.2.

Измерения показали, что удельная электропроводность ГСК лежит в пределах  $10^{-7} \dots 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Это позволяет утверждать, что ГСК являются больше «плохими» полупроводниками, чем диэлектриками. Из данных табл. 2.2 видно, что удельная электропроводность ГСК, полученных без добавок, в 10 раз больше, чем с добавками. Анализ экспериментальных данных показывает, что ГСК, полученные с добавками, не обладают

свойствами, характерными для истинных полупроводников. В отличие от истинных полупроводников при повышении температуры удельная электропроводность ГСК не увеличивается, а или не изменяется, или уменьшается, а если увеличивается, то незначительно. Исключение составляют ГСК, полученные с добавкой  $\text{FeCl}_3$  при концентрации, равной 50 мг/л. Введенные в структуру истинного полупроводника, добавки всегда значительно повышают их электропроводность. Добавки апротонных кислот, введенные в структуру ГСК, не отвечают этим условиям.

Т а б л и ц а 2.2  
Удельная электропроводность,  $\sigma$ ,  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , ГСК

№ п/п	Добавка	Концентрация, мг/л	Температура, °С		
			30	50	75
1.	Без добавки	-	$2,3\cdot 10^{-7}$	$0,9\cdot 10^{-7}$	$1,0\cdot 10^{-7}$
2.	$\text{BeCl}_2$	50	$9,1\cdot 10^{-8}$	$5,7\cdot 10^{-8}$	$8,0\cdot 10^{-8}$
		250	$5,8\cdot 10^{-8}$	$4,7\cdot 10^{-8}$	$4,75\cdot 10^{-8}$
3.	$\text{BaCl}_2$	50	$3,6\cdot 10^{-8}$	$4,0\cdot 10^{-8}$	$3,7\cdot 10^{-8}$
		250	$2,3\cdot 10^{-8}$	$7,0\cdot 10^{-8}$	$5,6\cdot 10^{-8}$
4.	$\text{CoCl}_2$	50	$4,1\cdot 10^{-8}$	$4,0\cdot 10^{-8}$	$4,3\cdot 10^{-8}$
		250	$4,6\cdot 10^{-8}$	$4,0\cdot 10^{-8}$	$3,6\cdot 10^{-8}$
5.	$\text{CrCl}_3$	50	$2,7\cdot 10^{-8}$	$3,0\cdot 10^{-8}$	$1,9\cdot 10^{-8}$
		250	$2,7\cdot 10^{-8}$	$3,0\cdot 10^{-8}$	$2,6\cdot 10^{-8}$
6.	$\text{FeCl}_3$	50	$4,2\cdot 10^{-8}$	$5,3\cdot 10^{-8}$	$6,6\cdot 10^{-8}$
		250	$6,0\cdot 10^{-8}$	$6,5\cdot 10^{-8}$	$8,0\cdot 10^{-8}$

В табл. 2.3 представлены примесные и собственные удельные электропроводности ГСК в расчете на один носитель и энергии активации удельной электропроводности, а также радиусы катионов АК.

Т а б л и ц а 2.3  
Энергия активации примесной и собственной удельной электропроводности ГСК

№ п/п	Добавка	Концентрация, мг/л	$\sigma_{\text{прим}}$	$\sigma_{\text{собств}}$	$E_{a,}$ кДж/К		Радиус катиона АК, Å
					примесная $E_{a1}$	собственная $E_{a0}$	
1.	Без добавки	-	$2,25\cdot 10^{-7}$	$1,78\cdot 10^{-8}$	$+1,93\cdot 10^{-20}$	$-0,24\cdot 10^{-20}$	-
2.	$\text{BeCl}_2$	50	$9,12\cdot 10^{-8}$	$4,37\cdot 10^{-8}$	$+1,0\cdot 10^{-20}$	$-0,69\cdot 10^{-20}$	1,13
		250	$5,76\cdot 10^{-8}$	$4,57\cdot 10^{-8}$	$+0,44\cdot 10^{-20}$	0	
3.	$\text{BaCl}_2$	50	$3,55\cdot 10^{-8}$	$4,22\cdot 10^{-8}$	$-0,19\cdot 10^{-20}$	$+0,96\cdot 10^{-20}$	2,20
		250	$2,25\cdot 10^{-7}$	$8,4\cdot 10^{-8}$	$+1,93\cdot 10^{-20}$	$+0,24\cdot 10^{-20}$	
4.	$\text{CoCl}_2$	50	$3,98\cdot 10^{-8}$	-	0	$+0,25\cdot 10^{-20}$	1,62
		250	$4,68\cdot 10^{-8}$	$3,72\cdot 10^{-8}$	$+2,76\cdot 10^{-20}$	$+0,14\cdot 10^{-20}$	
5.	$\text{CrCl}_3$	50	$3,98\cdot 10^{-8}$	$6,31\cdot 10^{-8}$	$-0,096\cdot 10^{-20}$	$+0,39\cdot 10^{-20}$	1,45
		250	$3,98\cdot 10^{-8}$	$3,16\cdot 10^{-8}$	$+2,49\cdot 10^{-20}$	$+0,39\cdot 10^{-20}$	
6.	$\text{FeCl}_3$	50	$4,47\cdot 10^{-8}$	$1,00\cdot 10^{-8}$	$+2,49\cdot 10^{-20}$	$-2,76\cdot 10^{-20}$	1,63
		250	$6,31\cdot 10^{-8}$	$1,26\cdot 10^{-8}$	$-0,96\cdot 10^{-20}$	$-2,96\cdot 10^{-20}$	



Экспериментальные данные, приведенные в табл. 2.3, показывают, что энергия активации собственной проводимости меньше, чем для примесной проводимости, обусловленной несовершенствами кристаллической решетки, катионами и анионами добавок АК. Исключение составляют ГСК, полученные с добавками  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_3$  и  $\text{CoCl}_2$  при концентрации 50 мг/л. Для истинных полупроводников, наоборот,  $E_{a0} \gg E_{a1}$ . Как без добавок, так и с добавками АК температура начала собственной проводимости одна и та же –  $50^\circ\text{C}$ . Энергия активации собственной проводимости  $E_{a0}$  определяет термическую ширину запрещенной зоны. Из табл. 2.3 видно, что самая маленькая ширина этой зоны – у ГСК, полученных с добавкой  $\text{BeCl}_2$  (50 мг/л) и с добавкой  $\text{FeCl}_3$ .

Отличие гидросиликатов-полупроводников от истинных полупроводников объясняется наличием и состоянием воды в структуре ГСК.

Примесная проводимость ГСК обуславливается ионами водорода (протонами). Именно протоны являются основными носителями тока в структуре ГСК. Сама по себе вода – малодиссоциирующее соединение, но в структуре ГСК она химически связана как донорно-акцепторными, так и водородными связями с другими атомами структуры. Высокие эффективные заряды атомов, особенно атома Si, для которого эффективный заряд  $q_{\text{эфф}} = +1,97$ , с которыми связана вода, повышают степень диссоциации воды, вследствие чего концентрация протонов увеличивается. Без добавок в структуре ГСК носителями тока являются преимущественно протоны водорода. Энергия активации подвижности протона как носителя значительна и объясняется влиянием на подвижность протонов нестехиометричности химического состава ГСК, дислокаций и другими несовершенствами структуры. При повышении температуры подвижность протонов уменьшается, и примесная проводимость переходит в собственную электронно-дырочную. Это объясняется рассеянием протонов как носителей на дислокациях, ионах примесей и тепловых колебаниях решетки. Полупроводниковые свойства ГСК определяются природой химической связи Si-O. Связь Si-O преимущественно ковалентная, парно-электронная, тетраэдрическая. При повышении температуры ковалентные связи Si-O деформируются. Если один из электронов пары покинет свое место и уйдет в междуузلية, то появляются носители тока в виде электронов и дырок, и появляется собственная электронно-дырочная проводимость. Легче всего собственная проводимость возникает с добавкой  $\text{FeCl}_3$ .

Можно предположить, что катионы  $\text{Fe}^{3+}$  замещают атомы кремния в тетраэдрах  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Ввиду того, что у атома  $\text{Fe}^{3+}$  валентных электронов три, то образование четырех связей с атомами кремния сопровождается захватом одного электрона от соседней ковалентной связи. Такой акт захвата электрона образует дырку при сообщении некоторой энергии, которая представляет собой энергию активации акцепторов. Появившиеся дырки служат носителями тока, а ГСК становятся дырочным полупровод-

ником. Акт захвата электрона есть возбуждение всего кристалла, при котором электрон из валентной зоны перебрасывается на примесный уровень акцептора. Катионы  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и ионы  $\text{Cl}^-$  располагаются в междоузлиях кристаллической решетки ГСК, образуя твердый раствор внедрения. Катионы ведут себя как акцепторы электронов, а ионы  $\text{Cl}^-$  – как доноры. Поэтому с перечисленными добавками ГСК проявляют собственную электронно-дырочную проводимость. Внедрившиеся катионы  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и анионы  $\text{Cl}^-$  деформируют ковалентную связь Si-O, и от степени деформации зависит, какую именно проводимость проявляют ГСК: *n*-типа или *p*-типа.

В жидкой воде катионы  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  взаимодействуют с молекулами воды так, что уменьшают скорость их трансляционного движения, сковывают самодиффузию молекул и увеличивают вязкость воды. В структуре ГСК вода находится в более или менее связанном упорядоченном состоянии. Протоны в такой структуре перемещаются эстафетно, по цепочке водородных связей. Введенные в структуру ГСК катионы и анион  $\text{Cl}^-$  приведенных АК разрывают цепочки водородных связей, повышают дефектность структуры, а ионы  $\text{Cl}^-$  даже в ГСК увеличивают скорость трансляционного движения молекул воды, вследствие чего и концентрация, и подвижность носителей тока – протонов, уменьшается.

Уменьшение удельной электропроводности ГСК со всеми перечисленными добавками АК позволяет утверждать, что удельная электропроводность ГСК обуславливается не столько наличием упорядоченной кристаллической решетки ковалентного типа, сколько преимущественно ковалентным взаимодействием атомов в пределах ближнего порядка, как это наблюдается в расплавах и стеклах. Добавки АК оказывают влияние на связь Si-O только в пределах ближнего порядка, в пределах одного тетраэдра, на атомном уровне. В кремнекислородных тетраэдрах атомы кремния находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии и, кроме ковалентной связи между Si-O, между атомами кремния и кислорода, имеется дополнительное  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связывание, которое уменьшает длину связи Si-O. Это уплотняет кремнекислородный мотив в целом и сближает 3  $sp^3$ -гибридную валентную зону с 4s-зоной проводимости, то есть ширина зоны запрещенных энергий  $\Delta E$  уменьшается. При увеличении концентрации добавок  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{SrCl}_2$  катионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  разрушают дополнительное  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связывание между атомами кремния и кислорода, длина связи Si-O увеличивается, вследствие чего ширина запрещенной зоны увеличивается и требуется большая энергия активации для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости. Уменьшение удельной электропроводности  $\sigma$  ГСК с добавками АК позволяет утверждать, что катионы и анионы, внедрившись в тетраэдрические пустоты, разрушают дополнительное  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связывание, увеличивают длину связи Si-O, вследствие чего ширина зоны запрещенных энергий увеличивается. Добавки АК разрыхляют кремнекислородный

тетраэдрический мотив ГСК, что и приводит к изменению структуры и свойств гидросиликатов кальция.

В заключение следует отметить, что анализ ионизационных рентгенограмм гидратированных образцов  $\beta$ - $C_2S$  и  $C_3S$  в присутствии СП С-3 и НФ относительно контрольных образцов без СП показал:

1) в образцах минерала  $\beta$ - $C_2S$  без СП С-3 и с СП С-3 формируется две фазы  $C_2SH(A)$  и  $C_2SH(B)$ , причём без СП С-3 приблизительно в равных количествах, а с СП С-3 преобладает фаза  $C_2SH(A)$ . При этом относительная интенсивность линий этих фаз в присутствии СП С-3 меньше, т.е. СП С-3 препятствует кристаллизации этих фаз; в присутствии СП НФ формируется 3 фазы, это обусловлено тем, что НФ, внедряясь в кристаллическую решетку  $\beta$ - $C_2S$ , создает большие стерические затруднения, чем С-3, при этом преобладает фаза  $C_2SH(A)$ ;

2) в образцах минерала  $C_3S$ , гидратированных как без добавок СП, так и с добавками, присутствует 3 фазы, но относительная интенсивность линий выделившихся фаз  $C_2SH(A)$ ,  $C_2SH(B)$  и  $C_2SH(C)$  меньше в присутствии СП С-3 и НФ вследствие меньшей степени закристаллизованности образовавшихся фаз;

3) роль СП С-3 и НФ сводится к диспергированию частиц  $C_3S$  и  $\beta$ - $C_2S$  и к созданию стерических затруднений при формировании фаз переменного состава. Вводя молекулы СП в кристаллические решетки минералов, мы делаем их более активными, реакционно-способными.

В твердеющей цементной пасте был зарегистрирован самопроизвольный автоколебательный процесс изменения её электросопротивления, что свидетельствует о проявлении самоорганизующихся процессов, сопровождающих структурообразование при твердении концентрированных цементных систем. Проявление самоорганизующихся процессов отмечено и при поглощении катионов кальция поликремневой кислотой и при измерении рН цементного теста в первые часы после затворения, когда происходят наиболее интенсивно химические реакции взаимодействия между минералами цемента и водой. На зарегистрированный самопроизвольный автоколебательный процесс существенное влияние оказывают химические добавки.

Автоколебания, возникающие в твердеющей цементной пасте, указывают на чрезвычайную сложность этих систем, на нелинейный характер протекающих в них процессов и на зависимость этих процессов от химических добавок водоредуцирующего действия.

Явление самоорганизации структуры в цементно-водной системе лежит в основе известного из практики положения о более быстром ухудшении удобоукладываемости бетонных смесей, приготовленных с использованием СП.

Основным связующим веществом и носителем механической прочности в цементных бетонах являются ГСК. Оказывая влияние на адсорбци-

онные процессы, можно изменять структуру и свойства ГСК. Добавки различной химической природы разрыхляют кремне-кислородный тетраэдрический мотив ГСК, что и приводит к модифицированию структуры и свойств гидросиликатов кальция.

### 2.3. Процедура дозирования химической добавки и фазовый состав цементного камня

Для цементных дисперсных композиций с пластифицирующими добавками важно равномерно распределить не только воду затворения в системе, но и диссоциированные ионы пластификатора, локализованные за пределами диффузной части двойного электрического слоя цементных частиц. Трудность распределения ионов пластификатора на новые поверхности объясняется свойством суперпластификатора образовывать полимолекулярные слои на частицах.

В решении этой задачи важная роль принадлежит процедурному фактору дозирования в бетонную смесь пластифицирующих добавок, особенно так называемых суперпластификаторов, а также времени и способу перемешивания [2].

Механическое разрушение агрегированных цементных частиц при перемешивании, сопровождающееся образованием новых посадочных мест, приводит к физико-химическому диспергированию, которое препятствует заметной агрегации частиц после прекращения перемешивания и сопровождается разжижением системы.

Немаловажное влияние на реологию композиций с суперпластификаторами при введении последних в предварительно перетертую пасту оказывает ионный состав жидкой фазы. Установлено, что насыщение жидкой фазы продуктами гидролиза и гидратации вяжущего быстрорастворимыми щелочами может лежать в основе повышения эффективности использования суперпластификаторов с ионно-электростатическим механизмом действия.

В этой связи позитивная роль затрат работы на перемешивание в дисперсных системах с суперпластификаторами существенно выше, чем в бездобавочных композициях, в которых интенсивное и длительное перетирание ведет к увеличению дисперсности и более сильному последующему структурированию и загущению.

В данной работе была поставлена задача – изучить влияние концентрации и процедуры введения СП С-3 на добавочном портландцементе марки 400 (опока – 6,5%, шлак – 2,5%) при одинаковом водоцементном отношении 0,29, что соответствует нормальной густоте цементного теста.

На рис. 2.7 представлены экспериментальные результаты оценки изменения пластической прочности во времени, для серий образцов 1, 8-10, характеризующей начальный период структурообразования цементной дисперсной системы.

Математическая обработка результатов эксперимента позволила получить значения эмпирических коэффициентов для экспоненциального уравнения изменения пластической прочности вида  $y = ae^{bx}$  (табл. 2.4).

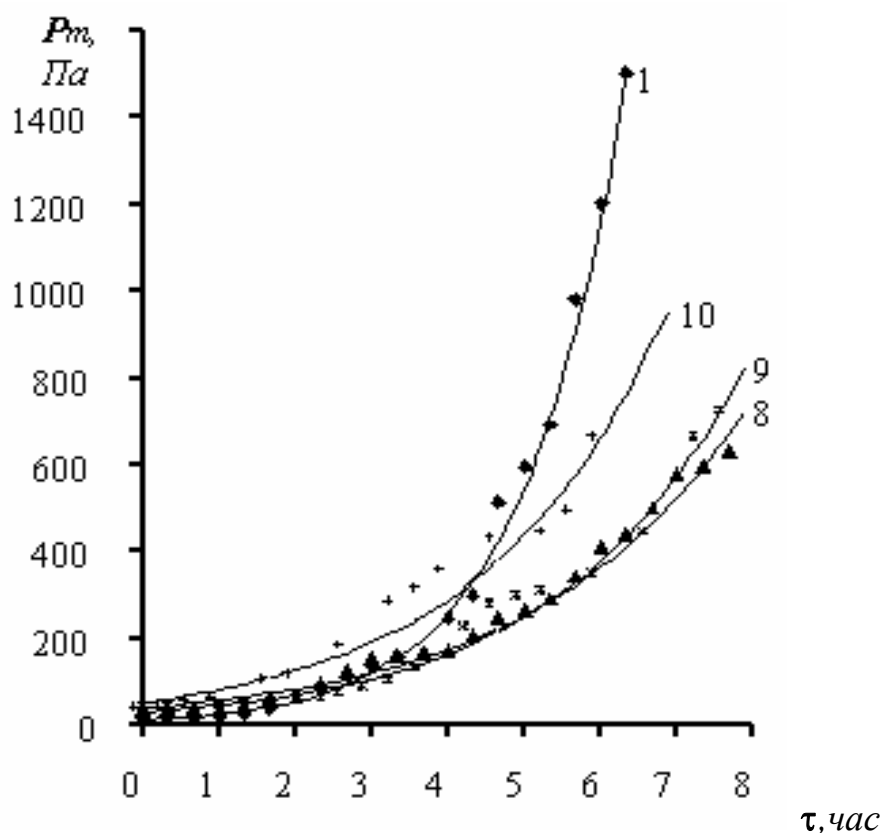


Рис.2.7. Зависимость изменения пластической прочности цементного теста от процедурных факторов введения СП

Т а б л и ц а 2.4

№ сер. обр.	СП С-3, %	Процедура введения	Значения коэффициентов		r
			a	b	
1	-	Ц+0,5H <sub>2</sub> O+0,5H <sub>2</sub> O	12,6609	0,7587	0,9975
2	0,25	Ц+(0,5H <sub>2</sub> O+0,125С-3)+(0,5H <sub>2</sub> O+0,125С-3)	104,7992	0,4325	0,9901
3	0,25	Ц+0,5H <sub>2</sub> O+(0,5H <sub>2</sub> O+0,25С-3)	44,9166	0,3881	0,9955
4	0,25	Ц+(0,5H <sub>2</sub> O+0,25С-3)+0,5H <sub>2</sub> O	73,8218	0,4764	0,9922
5	0,5	Ц+(0,5H <sub>2</sub> O+0,25С-3)+(0,5H <sub>2</sub> O+0,25С-3)	71,2424	0,3603	0,9950
6	0,5	Ц+0,5H <sub>2</sub> O+(0,5H <sub>2</sub> O+0,5С-3)	50,2877	0,3407	0,9907
7	0,5	Ц+(0,5H <sub>2</sub> O+0,5С-3)+0,5H <sub>2</sub> O	115,6738	0,3255	0,9943
8	1	Ц+(0,5H <sub>2</sub> O+0,5С-3)+(0,5H <sub>2</sub> O+0,5С-3)	40,7585	0,36786	0,9918
9	1	Ц+0,5H <sub>2</sub> O+(0,5H <sub>2</sub> O+1,0С-3)	31,6083	0,4170	0,9910
10	1	Ц+(0,5H <sub>2</sub> O+1,0С-3)+0,5H <sub>2</sub> O	55,8735	0,4153	0,9917

Проверка значимости коэффициентов корреляции показала, что во всех рассматриваемых зависимостях коэффициенты корреляции ( $r$ ) являются значимыми с надежностью вывода не менее 0,99.

В работе показано влияние процедурного фактора и длительности перемешивания высококонцентрированных композиций на основе цемента с добавкой С-3 не только на реологические свойства, но и на прочностные характеристики цементного камня.

Изменение последовательности введения добавки С-3 и продолжительности перемешивания не изменяют общего объема пор в цементном камне, однако эти технологические приемы оказывают влияние на характер формирования порового пространства в системе. Оптимальная последовательность загрузки и перемешивания характеризуется уменьшением диаметра пор и более равномерным их распределением в структуре цементного камня, что и определяет улучшение прочностных характеристик, в частности, улучшение показателей коэффициента интенсивности напряжений, значения которого в полной мере зависят от характера дефектности структуры.

Для исследования фазового состава новообразований цементного камня использовали бездобавочный сульфатостойкий портландцемент завода АО «Вольскцемент» марки 400 с нормальной густотой, равной 24 %. Было изготовлено 15 серий образцов размером 4×4×16 см с В/Ц отношением, равным 0,18; 0,20; 0,24 и 0,27. При приготовлении тринадцати составов использовали добавку СП С-3 в разной дозировке от массы цемента и разной процедурой введения СП в цементное тесто.

В табл. 2.5 приведены характеристики состава и процедура затворения водой и введения добавки СП в цементное тесто пятнадцати серий образцов.

Изменение процедуры введения суперпластификатора даже при минимальном расходе С-3 приводило к изменению предельного напряжения сдвига цементного теста. Анализ численных значений  $\tau$ , приведенных в табл. 2.5, позволяет констатировать, что изменение В/Ц с 0,24 на 0,27 (составы 2 и 7) при одинаковой концентрации С-3 и процедуре его дозирования приводило к существенному увеличению диаметра расплыва цементного теста с 92,5 до 130 мм, т.е. на 40,5 %, при этом  $\tau$  цементного теста уменьшалось с 55,4 до 27,3 Па, т.е. практически в 2 раза, что обусловлено изменением В/Ц отношения в рассматриваемых составах.

Сравнение составов 3 и 4 и соответственно – 9 и 10, В/Ц которых было соответственно равно 0,24 и 0,27 и которые были приготовлены с разной процедурой дозирования С-3, как это следует из табл. 2.5, показало снижение  $\tau$  цементного теста в составах 4 и 10 относительно составов 3 и 9, т.е. введение С-3 со второй частью воды затворения более благоприятно отражается на разжижении цементной системы. При этом, как следует из опытов, эффект разжижения возрастает с увеличением В/Ц отношения.

Полученный результат, на наш взгляд, представляет как научный, так и практический интерес для специалистов строительного материаловедения и практики, т.к. ниже будет отражен и технический эффект процедуры модифицирования.

Т а б л и ц а 2.5

Серия обр. сост.	В/Ц	СП С-3, %	Процедура приготовления цементной пасты	d, мм	τ, Па
1	0,24	-	Ц+0,12Н <sub>2</sub> О+0,12Н <sub>2</sub> О	-	-
2	0,24	1,0	Ц+(0,12Н <sub>2</sub> О+0,5СП)+(0,12Н <sub>2</sub> О+0,5СП)	92,5	55,4
3	0,24	0,5	Ц+(0,12Н <sub>2</sub> О+0,25СП)+(0,12Н <sub>2</sub> О+0,25СП)	31	493,4
4	0,24	0,5	Ц+0,12Н <sub>2</sub> О+(0,12Н <sub>2</sub> О+0,5СП)	33	435,4
5	0,24	0,25	Ц+(0,12Н <sub>2</sub> О+0,125СП)+(0,12Н <sub>2</sub> О+0,125СП)	30	526,8
6	0,24	0,25	Ц+0,12Н <sub>2</sub> О+(0,12Н <sub>2</sub> О+0,25СП)	30	526,8
7	0,27	-	Ц+0,135Н <sub>2</sub> О+0,135Н <sub>2</sub> О	29	548,4
8	0,27	1,0	Ц+(0,135Н <sub>2</sub> О+0,5СП)+(0,135Н <sub>2</sub> О+0,5СП)	130	27,3
9	0,27	0,5	Ц+(0,135Н <sub>2</sub> О+0,25СП)+(0,135Н <sub>2</sub> О+0,25СП)	78	75,8
10	0,27	0,5	Ц+0,135Н <sub>2</sub> О+(0,135Н <sub>2</sub> О+0,5СП)	100	46,1
11	0,27	0,25	Ц+(0,135Н <sub>2</sub> О+0,125СП)+(0,135Н <sub>2</sub> О+0,125СП)	30	512,5
12	0,27	0,25	Ц+0,135Н <sub>2</sub> О+(0,135Н <sub>2</sub> О+0,25СП)	35	376,5
13	0,27	0,25	Ц+(0,135Н <sub>2</sub> О+0,25СП)+0,135Н <sub>2</sub> О	30	512,5
14	0,20	1,0	Ц+0,1Н <sub>2</sub> О+(0,1Н <sub>2</sub> О+1,0СП)	-	-
15	0,18	1,0	Ц+0,09Н <sub>2</sub> О+(0,09Н <sub>2</sub> О+1,0СП)	-	-

Формование образцов осуществляли на лабораторной виброплощадке со стандартными параметрами вибрации в течение 3...5 с.

После предварительной выдержки в течение 24 ч образцы подвергали тепловлажностной обработке по режиму: подъем температуры – 2 часа, изотермическая выдержка – 8 часов при температуре 85...90 °С и естественное остывание образцов в пропарочной камере. Затем образцы твердели в лабораторных условиях.

Для оценки фазового состава новообразований цементного камня на опытных образцах получали ионизационные рентгенограммы на дифрактометре Дрон-2 в интервале брэгговских углов  $\theta=2-35^\circ$  с медным анодом и никелевым фильтром. В возрасте цементного камня 28 сут. получали рентгенограммы на образцах серий 7...15, в возрасте 420 сут. – на образцах серий 1...6, и в возрасте 4,5 года – на образцах серий 7...15.

На рис. 2.8 и 2.9 приведены рентгенограммы опытных образцов цементного камня в возрасте 28 суток и 4,5 лет. Идентификация новообразований проводилась на основе полученных ионизационных рентгенограмм [14].

Так как в твердеющей цементной пасте происходит одновременная кристаллизация нескольких фаз из твердого раствора внедрения, то происходит смещение линий и наложение линий одной фазы на линии

других фаз. Поэтому идентификация фаз проводилась на основе отдельных, наиболее характерных для каждой фазы, линий.

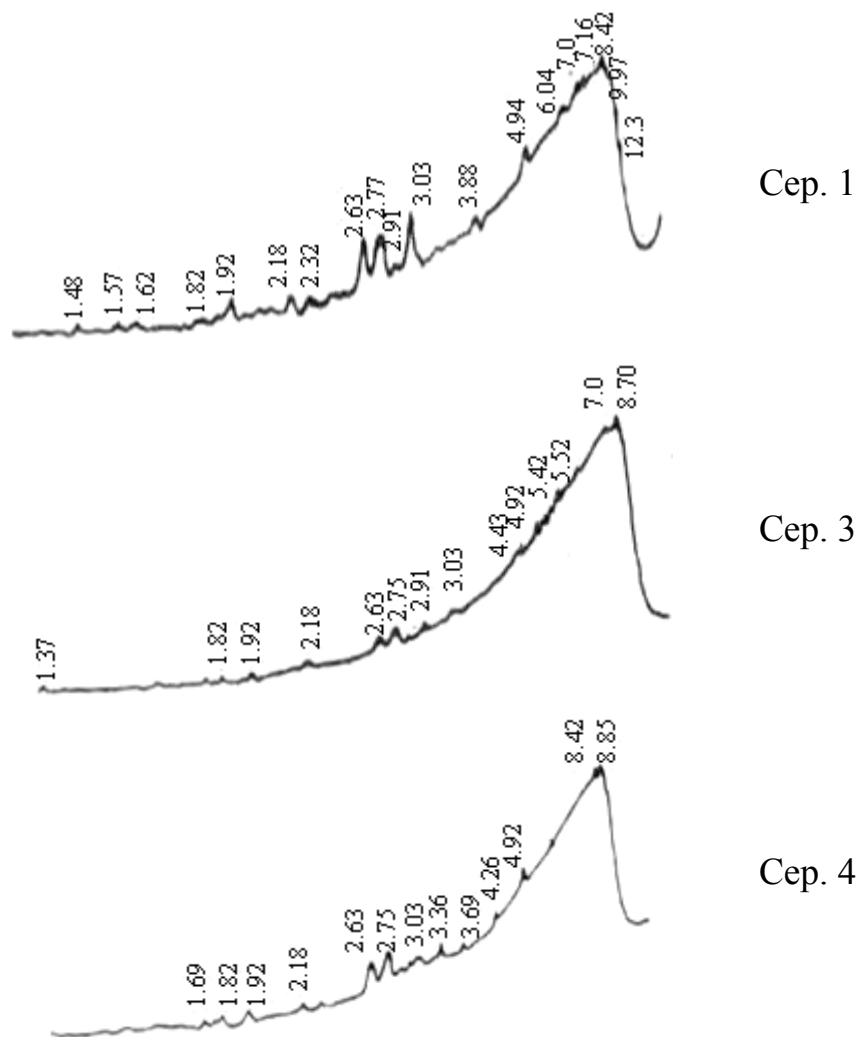


Рис. 2.8. Рентгенограммы образцов цементного камня в возрасте 28 сут

В табл. 2.6 представлен фазовый состав цементного камня образцов серий 7-12 в возрасте 28 сут. На ионизационных рентгенограммах всех образцов цементного камня в возрасте 28 сут. твердения линии малоинтенсивные, размытые. Особенно малоинтенсивные линии на рентгенограммах образцов, полученных при содержании С-3 в количестве 1,0 % от массы цемента. Это указывает на низкую степень закристаллизованности образующихся фаз и на тормозящее действие СП С-3.



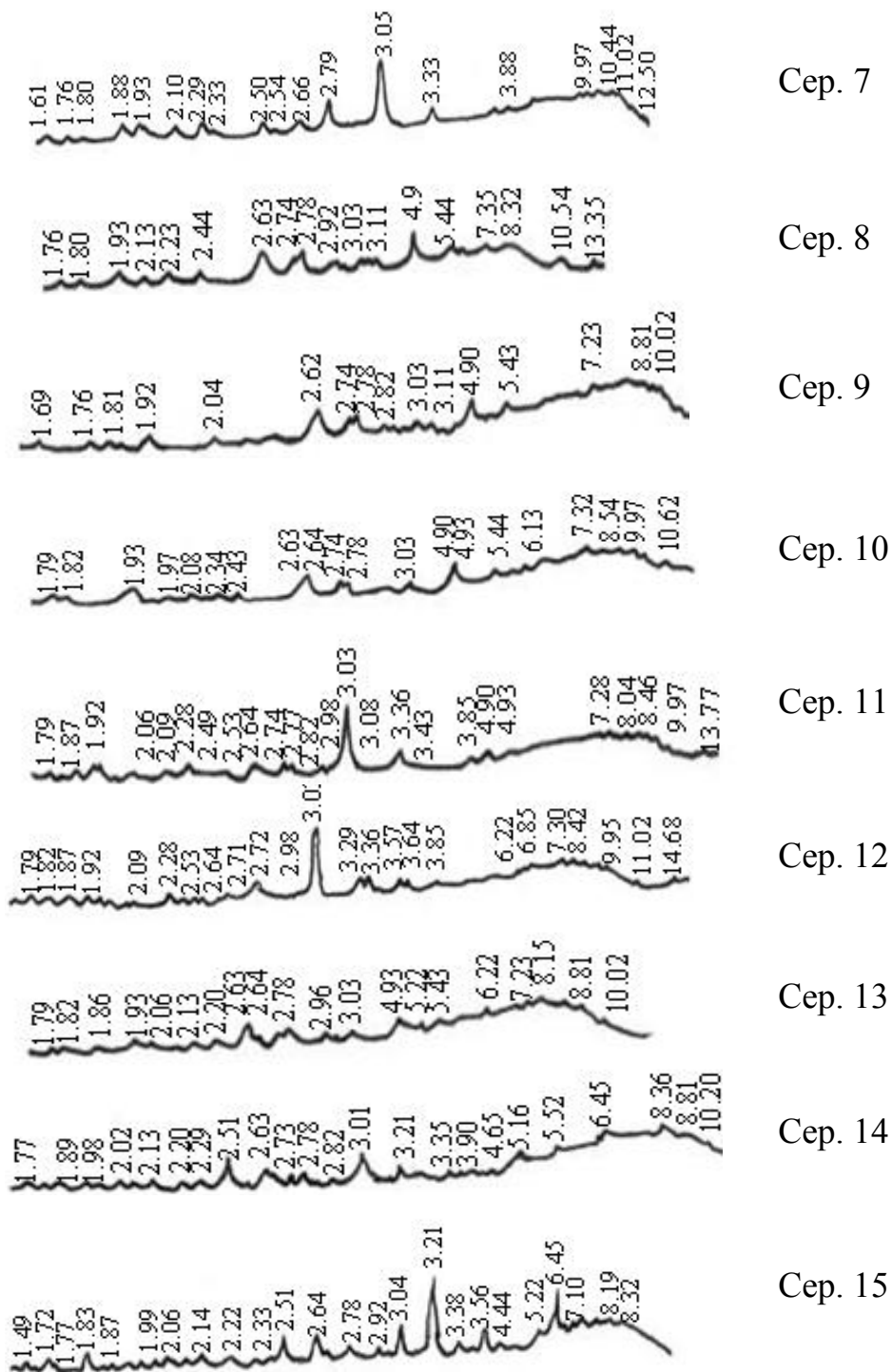


Рис. 2.9. Рентгенограммы образцов цементного камня в возрасте 4,5 года

Таблица 2.6

Сер. обр.	СП С-3, %	Химический состав фаз
7	-	Твердый раствор CSH(B): 0,8-1,5CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,5-2,5H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>2</sub> SH(C): 2CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,3-1,0H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>3</sub> SH <sub>2</sub> : 3CaO·SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>4</sub> FH <sub>13</sub> : 4CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·13H <sub>2</sub> O. Ксонотлит: 6CaO·6SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O. Тоберморитоподобная фаза: xCaO·ySiO <sub>2</sub> ·zH <sub>2</sub> O, где x≈y≈z≈1.
8	1,0	Твердый раствор CSH(B): 0,8-1,5CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,5-2,5H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>3</sub> SH <sub>2</sub> : 3CaO·SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>4</sub> FH <sub>13</sub> : 4CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·13H <sub>2</sub> O. Тоберморитоподобная фаза: xCaO·ySiO <sub>2</sub> ·zH <sub>2</sub> O, где x≈y≈z≈1.
9	0,5	Твердый раствор CSH(B): 0,8-1,5CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,5-2,5H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>3</sub> SH <sub>2</sub> : 3CaO·SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>2</sub> SH(C): 2CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,3-1,0H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>4</sub> FH <sub>13</sub> : 4CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·13H <sub>2</sub> O. Тоберморитоподобная фаза: xCaO·ySiO <sub>2</sub> ·zH <sub>2</sub> O, где x≈y≈z≈1.
10	0,5	Твердый раствор CSH(B): 0,8-1,5CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,5-2,5H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>3</sub> SH <sub>2</sub> : 3CaO·SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>2</sub> SH(C): 2CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,3-1,0H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>4</sub> FH <sub>13</sub> : 4CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·13H <sub>2</sub> O. Тоберморитоподобная фаза: xCaO·ySiO <sub>2</sub> ·zH <sub>2</sub> O, где x≈y≈z≈1.
11	0,25	Твердый раствор CSH(B): 0,8-1,5CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,5-2,5H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>3</sub> SH <sub>2</sub> : 3CaO·SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>2</sub> SH(C): 2CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,3-1,0H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>4</sub> FH <sub>13</sub> : 4CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·13H <sub>2</sub> O. Тоберморитоподобная фаза: xCaO·ySiO <sub>2</sub> ·zH <sub>2</sub> O, где x≈y≈z≈1.
12	0,25	Твердый раствор CSH(B): 0,8-1,5CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,5-2,5H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>3</sub> SH <sub>2</sub> : 3CaO·SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; фаза C <sub>2</sub> SH(C): 2CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,3-1,0H <sub>2</sub> O; Тоберморитоподобная фаза: xCaO·ySiO <sub>2</sub> ·zH <sub>2</sub> O, где x≈y≈z≈1.

Анализ полученных данных показывает, что после 28 сут твердения как в присутствии С-3, так и без него, образуются фазы, обогащенные СаО, устойчивая же фаза тоберморита еще не сформировалась, особенно в области больших межплоскостных расстояний.

В табл. 2.7 на основании рентгенограмм представлен предполагаемый фазовый состав цементного камня образцов серии 1-6 в возрасте 420 сут. На полученных ионизационных рентгенограммах образцов всех серий линии размытые, малоинтенсивные вследствие наложения линий разных фаз друг на друга, слабой закристаллизованности образовавшихся фаз и блочной структуры фаз. Это позволяет считать, что кристаллические решетки образовавшихся фаз находятся в неравновесном напряженном состоянии.

Таблица 2.7

Серия образцов	СП С-3, %	Химический состав фаз	Характер структуры фаз
1	-	Тоберморитоподобная фаза $C_3SH_2$ $C_4AH_{13}$  фаза х	волокна иглы тонкие                      гексагональные пластинки призматические              удлиненные кристаллы
2	1,0	CSH(A) $C_3SH_2$ $C_3FH_6$ $C_4FH_{13}$ $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	иглы иглы округлые изотропные зерна гексагональные пластинки игольчатые кристаллы
3	0,5	С-S-H(II) тоберморит 11 Å CSH(A) $C_3SH_2$ $C_4FH_{13}$ $C_3FH_6$ $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$	волокна волокна иглы иглы гексагональные пластинки округлые изотропные зерна сферолиты
4	0,5	тоберморит 12 Å тоберморит 11 Å С-S-H(A) $C_3SH_2$ ксонотлит $C_4FH_{13}$ $C_3FH_6$	волокна волокна иглы иглы волокнистые агрегаты гексагональные пластинки округлые изотропные зерна
5	0,25	CSH(B) тоберморитоподобная фаза $C_4AH_{13}$ $C_4FH_{13}$ $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$	волокна волокна гексагональные пластинки гексагональные пластинки сферолиты
6	0,25	С-S-H(II) CSH(A) $C_3SH_2$ ксонотлит $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	волокна иглы иглы волокнистые агрегаты игольчатые кристаллы      или удлиненные призмы

В табл. 2.8 представлены результаты анализа фазового состава цементного камня образцов серий 7-15 после 4,5 лет твердения. Анализ рентгенограмм образцов цементного камня после 4,5 лет твердения показывает, что в фазовом составе образцов, которые приготовлены с использованием С-3, присутствует известь  $Ca(OH)_2$ . На ионизационных рентгенограммах обнаружены линии 4,90 Å; 3,10 Å; 2,62 Å; 1,79 Å, принадлежащие  $Ca(OH)_2$ . В тех образцах, которые получены при затворении цемента вначале только водой, присутствие извести не обнаружено.

В образцах цементного камня, полученных без С-3, присутствуют следы кальцита (линии 3,86 Å; 3,03 Å; 2,84 Å; 2,09 Å).

Т а б л и ц а 2.8

Серия образцов	СП С-3, %	Химический состав фаз
1	2	3
7	-	твёрдый раствор CSH(I): 0,8-1,5CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,5-2,5H <sub>2</sub> O; тоберморит 11,02Å: xCaO·SiO <sub>2</sub> ·γ H <sub>2</sub> O; x≈1, γ≈1. C <sub>2</sub> SH(C): 2CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,3-1,0H <sub>2</sub> O
8	1,0	твёрдый раствор CSH(B): 0,8-1,5CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,5-2,5H <sub>2</sub> O; тоберморит 10,54Å: xCaO·SiO <sub>2</sub> ·γ H <sub>2</sub> O; x≈1, γ≈1; ксонотлит: 6CaO·6SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O; C <sub>2</sub> SH (C): 2CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,3 – 1,0H <sub>2</sub> O
9	0,5	твёрдый раствор CSH(B): 0,8-1,5CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,5-2,5H <sub>2</sub> O; тоберморитоподобная фаза 10Å: xCaO·SiO <sub>2</sub> ·γ H <sub>2</sub> O; x≈1, γ≈3; ксонотлит: 6CaO·6SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O; C <sub>2</sub> SH(C): 2CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,3-1,0H <sub>2</sub> O
10	0,5	твёрдый раствор C-S-H(II): 1,5-2CaO·SiO <sub>2</sub> ·1,0-4,0H <sub>2</sub> O; тоберморит 10,62Å: xCaO·SiO <sub>2</sub> ·γ H <sub>2</sub> O; x≈1, γ≈1; ксонотлит: 6CaO·6SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O; CSH(A): CaO·SiO <sub>2</sub> ·1,25H <sub>2</sub> O
11	0,25	твёрдый раствор C-S-H(II): 1,5-2CaO·SiO <sub>2</sub> ·1,0-4,0H <sub>2</sub> O; тоберморит 13,77Å: xCaO·SiO <sub>2</sub> ·γ H <sub>2</sub> O; x≈1,4, γ≈2; ксонотлит: 6CaO·6SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O; C <sub>2</sub> SH(A): CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,3-1,0H <sub>2</sub> O
12	0,25	твёрдый раствор CSH(B): 0,8-1,5CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,5-2,5H <sub>2</sub> O; твёрдый раствор: C-S-H(II): 1,5-2CaO·SiO <sub>2</sub> ·1,0-4,0H <sub>2</sub> O; тоберморит 9,9Å: xCaO·SiO <sub>2</sub> ·γ H <sub>2</sub> O; x≈1, γ≈3; тоберморит 11,02Å: xCaO·SiO <sub>2</sub> ·γ H <sub>2</sub> O; x≈1, γ≈1; CSH(A): CaO·SiO <sub>2</sub> ·1,25H <sub>2</sub> O; C <sub>2</sub> SH(A): 2CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,9-1,25H <sub>2</sub> O
13	0,25	твёрдый раствор CSH(B): 0,8-1,5CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,5-2,5H <sub>2</sub> O; тоберморит 18,5Å: xCaO·SiO <sub>2</sub> ·γ H <sub>2</sub> O; x≈1, γ≈2; тоберморит 8,81Å: xCaO·SiO <sub>2</sub> ·γ H <sub>2</sub> O; x≈1, γ≈1; ксонотлит: 6CaO·SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O; CSH(A): CaO·SiO <sub>2</sub> ·1,25H <sub>2</sub> O

Окончание табл. 2.8

1	2	3
14	1,0	тоберморит синтетический $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\gamma\text{H}_2\text{O}$ ; $x\approx 1$ , $\gamma\approx 1$ ; тоберморит синтетический $13,8\text{ \AA}$ : $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\gamma\text{H}_2\text{O}$ ; тоберморит $14\text{ \AA}$ : $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\gamma\text{H}_2\text{O}$ ; $x\approx 1,4$ , $\gamma\approx 2$ ; CSH(A): $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ C <sub>2</sub> SH(A): $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,9-1,25\text{H}_2\text{O}$ ; C <sub>2</sub> SH(B): $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1,1-1,5\text{H}_2\text{O}$ ; C <sub>2</sub> SH(C): $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,3-1,0\text{H}_2\text{O}$
15	1,0	афвиллит $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; ксонотлит: $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ; тоберморит синтетический $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\gamma\text{H}_2\text{O}$ ; $x\approx 1$ , $\gamma\approx 1$ ; твёрдый раствор C-S-H(II): $1,5-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1,0-4,0\text{H}_2\text{O}$

Рентгенограммы отражают сложность состава продуктов гидратации. Даже в возрасте 4,5 лет линии рентгенограммы цементного камня малоинтенсивные, особенно в области больших межплоскостных расстояний, размытые. Все линии асимметричны вследствие того, что образовавшиеся в цементном камне фазы имеют неупорядоченную структуру. Такая структура может получаться в случае определенных пространственных затруднений и других факторов, влияющих на процесс кристаллизации.

Из анализа рентгенограмм цементного камня следует, что применение С-3 обуславливает меньшую закристаллизованность образующихся фаз; возникновение большего количества фаз, число которых возрастает с уменьшением В/Ц; присутствие извести; образование неустойчивых и распадающихся твердых растворов внедрения.

Анализ влияния С-3 на качественные характеристики модифицированной дисперсно-кристаллитной структуры цементного камня и, прежде всего, на субмолекулярную гетерогенность структуры, т.е. наличие в ней блоков мозаики  $L_d$  (кристаллитов), различающихся атомным строением, степенью упорядоченности, ориентацией, размерами, плотностью дислокаций, – показал четкую зависимость названных характеристик как от концентрации, так и от процедуры введения модификатора в цементную пасту.

На основе анализа экспериментальных данных показано, что концентрация и процедура дозирования С-3 оказывают принципиальное влияние на характер диспергирования структуры минералов портландцемента и реакцию минералов цемента с водой, сопровождающуюся образованием активных частиц протонов  $\text{H}^+$  и ионов гидроксидов  $\text{OH}^-$ , результирующих скорости реакций образования активных частиц и реакции поликонденсации с формированием большего или меньшего количества гидросиликатов кальция волокнистой структуры.

Сравнивая фазовый состав цементного камня после 28 суток твердения с таковыми после 4,5 лет твердения, видим, что вначале образуется

особенно обогащенная оксидом кальция фаза  $C_3SH_2$ , которая с течением времени распадается, и в образцах после 4,5 лет твердения отсутствует.

Как известно, на ранних стадиях процесса гидратации цемента образуется твердый раствор внедрения  $CSH(B)$ . Растворимость в твердом состоянии определяется, в первую очередь, характером химической связи. Большую роль при этом играют также подобие кристаллических решеток и так называемый размерный фактор. В соответствии с эмпирическим правилом Руайе различие в размерах атомов компонентов при образовании твердого раствора не должно превышать 8...15 %. Размеры атомов Si – 1,16 Å, H – 0,529 Å, O – 0,50 Å, Ca – 1,90 Å. Таким образом, различие в размерах атомов этих элементов более 15 %. Кроме того, оксид кремния является плохим растворителем вследствие высокой прочности ковалентно-ионной связи Si-O (468,9 кДж/моль). Поэтому образующиеся в цементном камне твердые растворы внедрения неустойчивы и распадаются.

В образцах, полученных без C-3, твердый раствор распадается преимущественно на тоберморит и фазу  $C_2SH(C)$ . Фазы, обогащенной CaO, образуется гораздо меньше (линий мало и все они малоинтенсивны). В остальных образцах твердые растворы внедрения распадаются на несколько фаз: часть фаз обогащена CaO в большей степени, другая часть гидросиликатов кальция обогащена CaO в меньшей степени. Цементный камень без C-3 обладает более однородной структурой, так как образуется преимущественно тоберморит.

Распад твердых растворов, являющийся фазовым превращением, является одним из эффективных способов воздействия на структуру и свойства цементного камня. Распад твердых растворов в цементном камне происходит вследствие не только большой разницы в размерах атомов кремния, кальция, кислорода и водорода, но и наличия в твердом растворе неоднородностей или зон концентрации кальция.

При распаде твердого раствора цементного камня возможно одновременное выделение нескольких фаз, причем каждая из них может проходить через несколько метастабильных стадий. Метастабильные фазы выделяются когерентно из кристаллической решетки твердого раствора. Образующаяся при этом сверхструктура имеет существенно иные свойства, чем твердый раствор с статистически упорядоченной структурой. Так, тоберморит выделяется в виде пластинчатых слоев, фаза  $C_2SH(A, B, C)$  – в виде призм.

В итоге за счет разницы объемов матрицы твердого раствора и неоднородностей или зон и когерентных кристаллитов сверхструктуры выделяющихся метастабильных фаз возникают упругие напряжения, вносящие определенный вклад в упрочнение цементного камня.

Таким образом, поиск оптимальной последовательности загрузки и перемешивания составляющих компонентов цементной композиции является не только перспективным направлением интенсификации произ-

водства бетонных строительных конструкций, но и резервом улучшения механических свойств цементного камня и бетона на его основе, повышения его долговечности и надежности.

## 2.4. Оценка параметров качества дисперсно-кристаллитной структуры цементного камня

Совокупность геометрических характеристик частиц и их взаимного расположения, включая и параметры порового пространства, образует понятие дисперсной структуры неоднородного твердого тела [15, 16]. Такое определение дисперсной структуры включает понятие надмолекулярных уровней. Если хотят подчеркнуть только строение частиц, используют термин "надмолекулярная структура".

Была поставлена задача – исследовать влияние концентрации СП С-3 и процедуры его введения в цементную систему на субмолекулярную гетерогенность структуры цементного камня и его прочность [2, 8, 9, 17].

На основании полученных ионизационных рентгенограмм для отдельных линий образцов всех 15-и серий размеры блоков мозаики  $L_d$  были рассчитаны по уширению дифракционных максимумов с использованием формулы (1.1) Н.Я. Селякова.

Для этого ионизационные рентгенограммы образцов всех серий были сняты при скорости вращения гониометра, равной 0,5 °/мин.

Для отдельных линий образцов цементного камня была рассчитана плотность дислокаций  $\rho$ . Расчет плотности дислокаций вели по формуле (1.2).

В табл. 2.9 представлены величины блоков мозаики и плотность дислокаций образцов цементного камня серий 1...6 в возрасте 420 сут.

Из данных, приведенных в табл. 2.9, видно, что размеры практически всех блоков мозаики меньше равновесного значения, равного 1000 Å. Это указывает на то, что в структуре цементного камня данного возраста формируется предфазовое очень активное состояние. Полного формирования равновесных фаз не происходит.

Для образцов второй и четвертой серий большинство дифракционных максимумов слились с общим фоном. Это позволяет считать, что большинство размеров блоков мозаики  $L_d$  для образцов второй и четвертой серий составляют менее 50 Å. Такие кристаллиты содержат примерно 1000 атомов и являются химически активными.

Как видно из табл. 2.9, размеры блоков мозаики  $L_d$  для разных дифракционных линий различны. Это говорит о гранулометрической неоднородности структуры цементного камня большинства серий. Плотность дислокаций  $\rho$  очень велика, что указывает на дефектность структуры образовавшихся фаз.

В табл. 2.10 представлены размеры блоков мозаики  $L_d$  и плотность дислокаций  $\rho$  для отдельных линий образцов цементного камня серий 7...15 в возрасте 4,5 лет. Из данных, приведенных в табл. 2.9, видно, что размеры блоков мозаики для всех образцов меньше оптимального значения (1000 Å), а это характерно для уширенных линий. Для дифракционных максимумов, сливающихся с общим фоном, размеры блоков мозаики менее 50 Å.

Как следует из табл. 2.10, наибольшая гранулометрическая однородность структуры наблюдается у образцов серий №8 и №13. При этом размеры блоков мозаики у образцов серии №13 с концентрацией С-3 0,25 % от массы цемента меньше, чем у образцов серии №8 при концентрации С-3, равной 1,0 %.

Структура цементного камня остальных серий образцов гранулометрически неоднородна. Особенно большая гранулометрическая неоднородность структуры наблюдается у образцов серий №14 и №15, полученных при концентрации С-3, равной 1,0 %, и при В/Ц отношениях, равных 0,18 и 0,20.

Т а б л и ц а 2.9

Номер серии	Линии, Å							
	2,64- 2,68		2,70 — 2,79		2,80-2,82		3,01-3,11	
	$L_d$ , Å	$\rho$ , см <sup>-2</sup>	$L_d$ , Å	$\rho$ , см <sup>-2</sup>	$L_d$ , Å	$\rho$ , см <sup>-2</sup>	$L_d$ , Å	$\rho$ , см <sup>-2</sup>
1	245	$4,9 \cdot 10^{11}$	-	-	330	$2,75 \cdot 10^{11}$	280	$3,82 \cdot 10^{11}$
	330	$2,75 \cdot 10^{11}$	-	-	180	$9,25 \cdot 10^{11}$	400	$1,87 \cdot 10^{11}$
2	230	$5,6 \cdot 10^{11}$	-	-	-	-	-	-
	245	$4,9 \cdot 10^{11}$	-	-	-	-	-	-
	200	$7,5 \cdot 10^{11}$	-	-	-	-	-	-
	170	$1,0 \cdot 10^{12}$	-	-	-	-	-	-
3	180	$9,25 \cdot 10^{11}$	-	-	215	$6,4 \cdot 10^{11}$	280	$3,82 \cdot 10^{11}$
	245	$4,9 \cdot 10^{11}$	-	-	150	$1,3 \cdot 10^{12}$	160	$1,17 \cdot 10^{12}$
4	360	$2,3 \cdot 10^{11}$	-	-	1100	$2,4 \cdot 10^{10}$	-	-
	260	$4,4 \cdot 10^{11}$	-	-	360	$2,3 \cdot 10^{11}$	-	-
5	360	$2,3 \cdot 10^{11}$	260	$4,4 \cdot 10^{11}$	400	$1,87 \cdot 10^{11}$	260	$4,4 \cdot 10^{11}$
	280	$3,82 \cdot 10^{11}$	180	$9,25 \cdot 10^{11}$	-	-	360	$2,3 \cdot 10^{11}$
6	220	$6,19 \cdot 10^{11}$	-	-	200	$7,5 \cdot 10^{11}$	240	$5,1 \cdot 10^{11}$
	260	$4,4 \cdot 10^{11}$	-	-	200	$7,5 \cdot 10^{11}$	220	$6,19 \cdot 10^{11}$

Анализ формы и ширины дифракционных максимумов на ионизационных рентгенограммах образцов цементного камня позволяет утверждать, что все максимумы размыты, особенно дублеты в области больших углов. Некоторые рефлексы сливаются с диффузионным фоном. Наблюдаются смещения линий  $d_{hkl}$ , то есть происходят колебания периодов идентичности. Это позволяет считать, что кристаллические решетки образующихся фаз в образцах цементного камня находятся в напряженном неравновесном состоянии.

Приведенные в табл. 2.10 расчетные данные свидетельствуют о том, что плотность дислокаций в структуре образцов всех серий цементного камня высокая. В образцах серий № 13-15 плотность составляет  $10^{11}$ - $10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Если принять для дифракционных максимумов, сливающихся-



ся с общим фоном, размер блоков мозаики равный  $30 \text{ \AA}$ , то плотность дислокаций для этих максимумов будет равна  $3,33 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ .

Т а б л и ц а 2.10

	Номер серии образцов																	
	7		8		9		10		11		12		13		14		15	
	$L_d$ , А	$\rho$ , $10^{11}$ , $\text{см}^{-2}$	$L_d$ , А	$\rho$ , $10^{11}$ , $\text{см}^{-2}$	$L_d$ , А	$\rho$ , $10^{11}$ , $\text{см}^{-2}$	$L_d$ , А	$\rho$ , $10^{11}$ , $\text{см}^{-2}$	$L_d$ , А	$\rho$ , $10^{11}$ , $\text{см}^{-2}$	$L_d$ , А	$\rho$ , $10^{11}$ , $\text{см}^{-2}$	$L_d$ , А	$\rho$ , $10^{11}$ , $\text{см}^{-2}$	$L_d$ , А	$\rho$ , $10^{11}$ , $\text{см}^{-2}$	$L_d$ , А	$\rho$ , $10^{11}$ , $\text{см}^{-2}$
6,62																	103	28,2
5,09															140	15,3		
4,95					270	4,11	175	9,79										
4,88													160	11,7				
3,54																	103	28,2
3,37									485	1,27								
3,23																	350	2,44
3,06											300	3,33					270	4,11
3,04	300	3,33							300	3,33					270	4,11		
2,92																	500	1,2
2,79																	270	4,11
2,78	200	7,5	220	6,19	180	9,25									170	10,3		
2,76											225	5,92					255	4,61
2,73													165	11,0				
2,67																	160	11,7
2,65															160	11,7		
2,64							200	7,5			210	6,8						
2,63					260	4,43												
2,61													190	8,31				
2,53																	355	2,38
2,51														300	3,33			
2,30																	330	2,75
2,29	300	3,33							280	3,82					280	3,82		
2,28											300	3,33						
2,14																		
2,09											310	3,12						
1,92	205	7,13	220	6,19	330	2,75	400	1,87	200	7,5								
1,87	330	2,75																
1,84																	290	3,56

Анализируя совместно экспериментальные данные, приведенные в табл. 2.7 и 2.9, можно сделать вывод о том, что влияние С-3 на характеристики дисперсно-кристаллитной структуры цементного камня зависит как от его концентрации, так и от процедуры введения его в цементную пасту.

СП С-3 – химическая добавка кислотно-основного типа. Основной компонент С-3 – нафталинсульфокислота, в молекуле которой содержится двойное бензольное кольцо, обладающее системой  $\pi$ -электронов, являющееся причиной основных свойств С-3. Молекулы нафталинсульфокислоты взаимодействуют с кислотными центрами минералов портландцемента, вследствие чего рвутся химические связи Si-O, Ca-O и проис-

ходит диспергирование структуры. Но при концентрации С-3, равной 1,0 % от массы цемента, происходит блокирование поверхности частиц минералов портландцемента молекулами С-3. Реакция минералов цемента с водой замедляется. Активных частиц протонов  $H^+$  и ионов гидроксила  $OH^-$  образуется меньше. Вследствие этого конденсация кремнекислородных тетраэдров  $SiO_4^{4-}$  становится недостаточной и гидросиликаты с волокнистой структурой не образуются, прочность структуры понижается.

При концентрации С-3, равной 0,5 % от массы цемента, происходит неполное блокирование активных центров поверхности минералов цемента. Часть активных центров взаимодействует с молекулами воды, и активных частиц  $H^+$  и  $OH^-$  образуется в достаточном количестве, необходимом для протекания процесса конденсации кремнекислородных тетраэдров  $SiO_4^{4-}$ , связанных с выводом атомов кислорода из структуры. Поэтому при концентрации С-3, равной 0,5%, происходит как диспергирование структуры минералов портландцемента, и взаимодействие их с водой, приводящее к большей конденсации тетраэдров  $SiO_4^{4-}$  и к образованию волокнистых гидросиликатов кальция, упрочняющих структуру.

Введение С-3 в цементную пасту после предварительного замешивания цемента только водой способствует формированию большего количества гидросиликатов кальция волокнистой структуры. Волокна образуются, как правило, длинные, а игольчатые кристаллы (усы) – короткие (их в данном случае образуется меньше). Это можно объяснить следующим образом. До введения С-3 в цементную пасту успевают развиться реакция взаимодействия активных центров минералов вяжущего с водой. Образуется достаточное количество активных частиц  $H^+$  и  $OH^-$  для протекания процесса поликонденсации  $SiO_4^{4-}$ .

Введение С-3 в цементную пасту со второй половиной воды затворения замедляет реакцию образования активных частиц. СП С-3 не дает протекать этой реакции с ускорением и скорости реакций образования активных частиц и реакции поликонденсации как бы выравниваются. Отсюда лучшее формирование структуры.

При концентрации С-3, равной 0,25% от массы цемента, диспергирование структуры протекает в достаточной степени, но блокирование активных центров поверхности минералов цемента меньше, вследствие чего реакция образования активных частиц  $H^+$  и  $OH^-$  идет с ускорением и скорость ее превышает скорость поликонденсации  $SiO_4^{4-}$ . Гидросиликатов волнистой структуры в этом случае образуется меньше.

На основании проведенного анализа экспериментальных качественных характеристик дисперсно-кристаллитной структуры цементного камня можно сделать вывод, что во всех случаях приготовления цементной пасты С-3 нужно вводить в композицию со второй частью воды затворения. На первом этапе смешения ничто не должно мешать взаимодействию минералов цемента с водой.

## Глава 3. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

### 3.1. Зависимость свойств цементного камня водного твердения от В/Ц отношения и возраста

Для комплексного изучения кинетики изменения предела прочности на осевое сжатие  $R_{сж}$  и растяжение при изгибе  $R_{рн}$ , динамического модуля упругости  $E_d$  и коэффициента внутреннего трения  $K_{ВТ}$ , критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_c^*$  и суммарной энергии акустической эмиссии  $\mathcal{E}_{АЭ}$ , плотности  $\rho$  цементного камня в зависимости от В/Ц отношения и возраста был использован быстротвердеющий портландцемент (БТЦ) жигулевского завода марки 400 с нормальной густотой, равной 27-28 %. БТЦ содержал 15 % добавки из опоки. Минералогический состав БТЦ, в %:  $C_3S$  – 54;  $C_2S$  – 20;  $C_3A$  – 9 и  $C_4AF$  – 13. Начало схватывания – 2 ч 10 мин, конец схватывания – 4 ч.

Было изготовлено пять серий образцов цементного камня размером 4×4×16 см с В/Ц, равным 0,27; 0,32; 0,37; 0,42 и 0,47, то есть с В/Ц отношением в диапазоне от нормальной густоты (НГ) до 1,65 НГ по И.Н. Ахвердову, т.е. до максимальной водоудерживающей способности цементного теста. В каждой серии было изготовлено по 30 образцов.

После суточного хранения в формах над водой образцы распалубливали, взвешивали и помещали в воду при нормальной температуре на дальнейшее твердение.

Испытание образцов проводили в контрольные сроки в возрасте цементного камня 3, 14, 28, 60 и 90 суток. В каждый контрольный срок испытывали по шесть образцов каждой серии. С целью повышения достоверности получаемых результатов перечисленные характеристики качества цементного камня определяли на каждом образце.

Решение о хранении образцов в воде на весь период испытания было принято с целью исключения влияния влажностных усадочных напряжений на контролируемые в опыте структурно-чувствительные параметры цементного камня ( $K_c^*$ ,  $K_{ВТ}$ ,  $\mathcal{E}_{АЭ}$ ).

Оценку  $E_d$  и  $K_{ВТ}$  образцов осуществляли с помощью прибора ИКВТ-2 [1]. Принцип работы этого прибора заключается в том, что в образце испытываемого материала возбуждаются механические колебания изгиба. Испытательная схема прибора показана на рис. 3.1.

Пользуясь значением измеренной резонансной частоты колебаний образца прямоугольного сечения, динамический модуль упругости определяли по формуле

$$E_d = 0,965 \cdot 10^{-6} (l/b)^3 \cdot ((P - f^2)/a)T, \quad (3.1)$$

где  $l$ ,  $b$ ,  $a$  – соответственно длина, высота, ширина образца, см;  $P$  – масса образца, г;  $f$  – резонансная частота колебаний изгиба, Гц;  $T$  – коэффициент, учитывающий размер образца ( $T = 1,07-1,2$ );  $0,965 \cdot 10^{-6}$  – коэффициент, учитывающий основной вид колебаний образца и размерность выбранных единиц измерений.

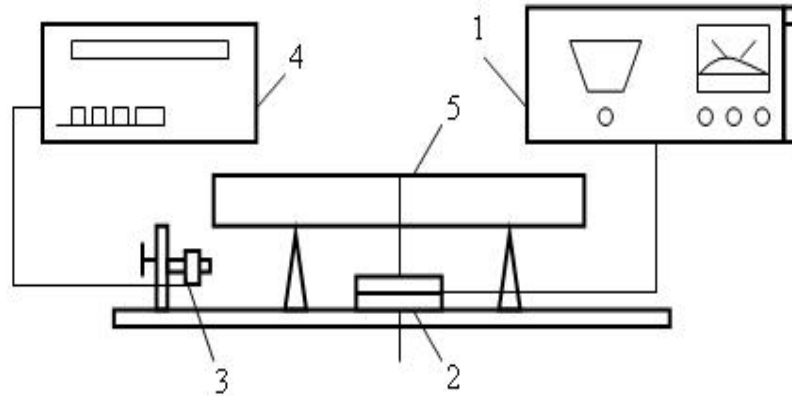


Рис. 3.1. Испытательная схема прибора ИКВТ-2:  
1 – генератор звуковой частоты; 2 – возбудитель колебаний;  
3 – электромагнитный преобразователь; 4 – частотомер Ф5035; 5 – образец

Коэффициент внутреннего трения определяли по формуле

$$K_{\text{ВТ}} = \Delta f / (\sqrt{3} \cdot f), \quad (3.2)$$

где  $\Delta f$  – ширина резонансной характеристики образца на уровне половины максимальной амплитуды изгибных колебаний по обе стороны от резонанса (рис. 3.2).

Коэффициент внутреннего трения, получаемый при изгибных колебаниях образца, является мерой внутреннего трения структуры реальных материалов.

Как известно, внутренним трением твердого тела принято называть свойство этого тела необратимо превращать в теплоту механическую энергию, сообщенную ему в процессе деформирования. Различные механизмы превращения упругой энергии в тепловую обусловлены атомным и молекулярным строением материалов, что позволяет считать метод измерения внутреннего трения весьма эффективным современным физическим методом изучения реальной дисперсно-кристаллитной структуры цементных дисперсных систем.

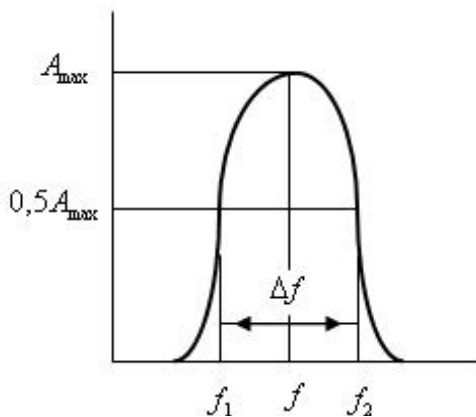


Рис. 3.2. Полоса резонансной характеристики образца

Параметры  $R_{\text{пу}}$ ,  $K_c^*$  и  $\mathcal{E}_{\text{АЭ}}$  образцов определяли на разрывной машине типа FM-1000 (рис. 3.3) с использованием акус-

тико-эмиссионного устройства (АЭУ). Известно, что при решении задач оптимизации конструктивной прочности и прогнозирования прочностных свойств конструкционных материалов значительная роль принадлежит методам и средствам оценки их критериев надежности и долговечности.

В настоящее время оценка качества материалов основана на измерении механических характеристик, которые используются в качестве диагностических параметров состояния. Эффективность технической диагностики можно повысить, если в качестве параметров состояния материала выбрать параметры дефектов структуры. Это обеспечит более тесную связь параметров состояния с теми физическими процессами, которые сопровождают развитие дефектов и приводят к разрушению. Возникновение и развитие дефектов структуры в физико-механическом аспекте наиболее адекватно характеризуется процессами излучения механических волн напряжений. Это явление получило название акустической эмиссии, или эмиссии волн напряжений, вызванной внутренней динамической локальной перестройкой структуры твердого тела.

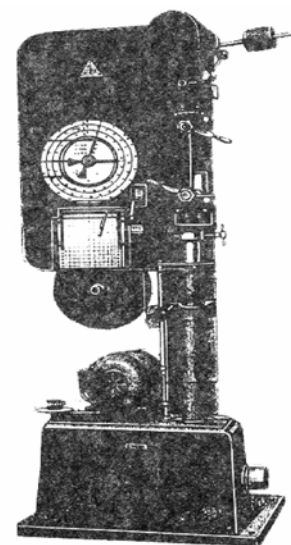


Рис. 3.3. Разрывная машина FM-1000

Измерение параметров указанных волн позволяет обнаруживать зарождение, развитие и рост различных дефектов и осуществлять контроль за ходом разрушения в исследуемом образце в реальном масштабе времени, а также выявлять наиболее общие закономерности процесса разрушения и критерии перехода от устойчивой стадии разрушения к неустойчивой, приводящей к окончательному разрушению [2...5].

В основу разработки акустического устройства для измерения увеличения поверхности трещины в процессе ее скачкообразного развития положена эмпирическая зависимость [6]:

$$\Delta S = c \cdot E / K_1^2 \cdot \sum A^2, \quad (3.3)$$

где  $\Delta S$  – увеличение поверхности трещины в процессе ее скачкообразного развития;  $c$  – коэффициент пропорциональности;  $E$  – модуль упругости материала;  $K_1$  – коэффициент интенсивности напряжений;  $A$  – амплитуда сигнала акустической эмиссии при скачке трещины.

При достижении  $K_1$  значения  $K_c^*$ , выражая  $K_c^*$  через длину трещины и действующее напряжение, получим:

$$\sum A^2 = 2\pi \cdot \sigma^2 \cdot l \cdot S / (c \cdot E), \quad (3.4)$$

где  $\sigma$  – среднее напряжение;  $l$  – приведенная длина дефекта.

Правая часть уравнения (3.4) представляет собой суммарную работу разрушения вследствие роста трещины, что дает возможность определения энергии разрушения материала по сумме квадратов амплитуд сигналов акустической эмиссии [7].

В наших исследованиях акустическую эмиссию (АЭ) опытных образцов изучали с помощью АЭУ на основе стандартного прибора АФ-15.

АЭУ позволяло регистрировать все важнейшие параметры сигналов АЭ: амплитуду, длительность сигнала, интенсивность, общее количество отдельных событий АЭ, суммарную энергию по ГОСТ 25.002-80 "Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Акустическая эмиссия. Термины, определения, обозначения". Структурная схема устройства приведена на рис. 3.4.

Основные технические характеристики АЭУ:

- количество приемно-усилительных каналов ..... 2
- частотный диапазон устройства .....  $8 \cdot 10^3$  кГц
- чувствительность по входу предусилителя  
в полосе  $\Delta f = 100$  кГц ..... 2-5 мкВ
- частота среза ФВЧ ..... 8, 20, 50, 150 кГц
- частота среза ФНЧ ..... 20, 50, 150, 1000 кГц
- глубина регулировки усилительного тракта ..... 40 дБ

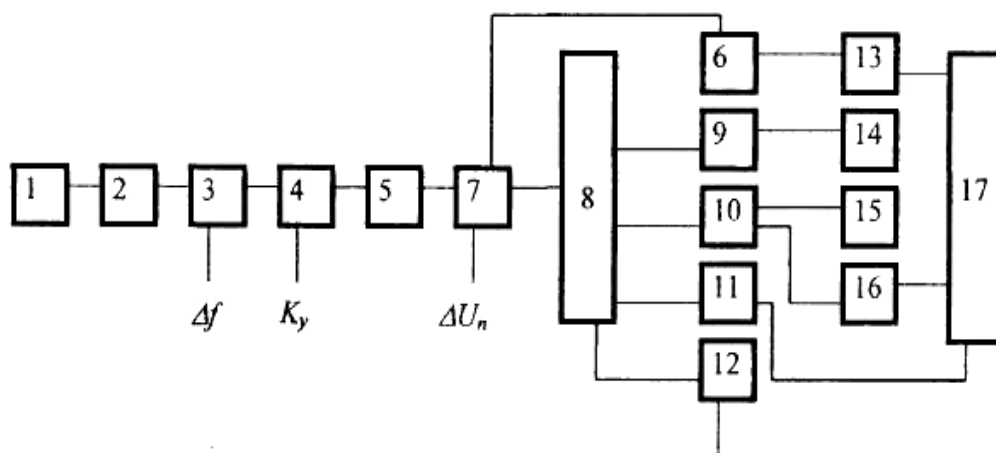


Рис.3.4. Блок-схема устройства для регистрации параметров АЭ:  
 1 – пьезопреобразователь; 2 – предусилитель; 3 – блок фильтров; 4 – основной усилитель; 5 – детектор огибающей; 6 – измеритель энергии АЭ;  
 7 – дискриминатор-формирователь; 8 – коммутатор; 9 – счетчик I суммарного счета импульсов АЭ; 10 – счетчик II многофункциональный; 11 – интенсивметр; 12 – звуковой индикатор; 13 и 16 – ЦАП; 14 и 15 – схемы цифровой индикации; 17 – самописец Н-338

В качестве чувствительного элемента преобразователя сигналов АЭ применяли пьезокерамику типа цирконат-титонат свинца марки ЦТС-19.

Оценка энергетических параметров производилась по индикаторам цифровых счетчиков, по графикам самопишущих приборов, по звуковым сигналам. При помощи цифровых схем регистрировали суммарное количе-

ство импульсов, интенсивность и суммарную энергию импульсов акустической эмиссии.

С целью получения хорошего акустического контакта преобразователь АЭ с помощью банджа из специальной резины прижимался с постоянным усилием к торцовой поверхности образца-призмы через тонкий слой петролатумной смазки. Параметры АЭ регистрировались в полосе частотного диапазона 50-150 кГц. Этот метод отличают высокие чувствительность и разрешающая способность.

Для оценки  $K_c^*$  использовали подходы механики разрушения. ГОСТ 29167-91 сформулированы рекомендуемые требования для определения силовых и энергетических характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом кратковременном нагружении бетонов.

Характеристики трещиностойкости определяют при равновесных и неравновесных механических испытаниях. По результатам испытаний на трехточечный изгиб образцов типа I с начальным надрезом (рис. 3.5) определяем основные силовые (в терминах коэффициентов интенсивности напряжений  $K$ ), энергетические (в терминах удельных энергозатрат  $G$  и джей-интеграла  $J$ ) характеристики трещиностойкости: условный критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_c$ , статический критический коэффициент интенсивности напряжений  $K$ , удельные эффективные энергозатраты на статическое разрушение  $G$ , удельные энергозатраты на статическое разрушение до момента начала движения магистральной трещины  $G_i$ , статический джей-интеграл, характеризующий работу пластической деформации и разрушения  $J_i$ , и критерий хрупкости  $\chi_F^c$ .

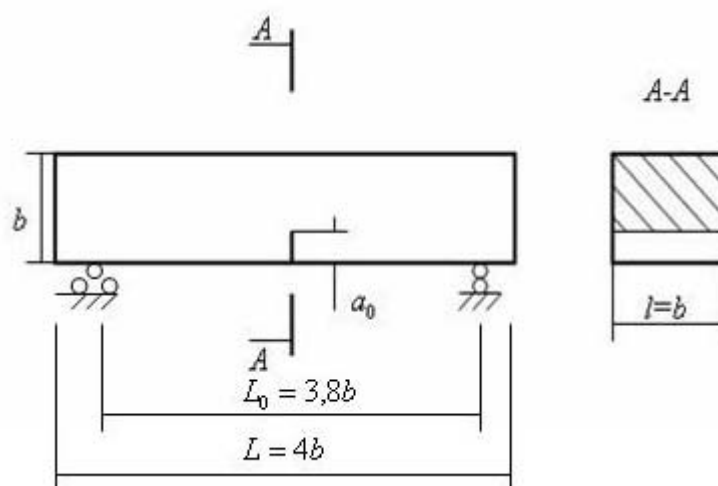


Рис. 3.5. Схема испытательного образца бетона

Начальные надрезы наносят при помощи режущего инструмента (фреза толщиной 1 мм с алмазным покрытием режущей кромки) или при формировании образцов путем закладывания специальной стальной пластины.

По результатам неравновесных испытаний образцов  $K_c^*$  определяют по зависимости

$$K_c^* = \frac{3F_c^* \cdot L_0}{2b^{3/2} \cdot t} \cdot \sqrt{a_0/b} \cdot (1,93 - 3,07\lambda + 14,53\lambda^2 - 25,11\lambda^3 + 25,8\lambda^4), \quad (3.5)$$

где  $F_c^*$  – нагрузка начала движения трещины;  $L_0$  – расстояние между опор;  $b$  – высота;  $t$  – ширина;  $a_0$  – глубина надреза;  $\lambda = a_0/b$ .

Прочностные свойства цементного камня определяли в соответствии с ГОСТ 310.4-81 "Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии". Предел прочности при сжатии на образцах половинках призм после испытания последних на изгиб определяли на прессе УММ-50.

В табл. 3.1 приведены численные значения характеристик качества цементного камня, полученные авторами опытным путем.

Анализ плотности цементного камня говорит о том, что в процессе твердения она, хотя и незначительно, но увеличивается во всех сериях образцов, что, в свою очередь, позволяет высказать предположение об адсорбции воды возникающим поровым пространством цементного камня. Результатом адсорбции, как известно, может быть снижение уровня свободной поверхностной энергии, что облегчает раскрытие возникающих технологических дефектов структуры материала [8]. Принятые в опытах условия твердения обеспечивают, с одной стороны, необходимый "запас" молекул жидкой среды, который обуславливает превышение скорости поверхностной диффузии среды над скоростью развития дефектов структуры, а с другой стороны, не исключают возникновения определенного значения градиента напряжения в вершине развивающегося дефекта. Соотношение этих эффектов приводит, в конечном счете, к понижению или повышению прочностных характеристик материала.

Т а б л и ц а 3.1

Возраст цементного камня, сут	Характеристики цементного камня						$\mathcal{E}_{АЭ}, \text{В}^2\text{см}^{-2}$
	$\rho, \text{кг/м}^3$	$R_{сж}, \text{МПа}$	$R_{ру}, \text{МПа}$	$E_{дл}, \text{МПа}$	$K_c^*, \text{МПа}\cdot\text{м}^0$	$K_{ВТ}$	
1	2	3	4	5	6	7	8
В/Ц = 0,27							
1	2030	-	-	-	-	-	-
3	2060	41,1	3,67	8680	0,360	0,0274	0,08
14	2060	70,9	4,94	13930	0,485	0,0166	0,15
28	2070	80,4	5,57	15340	0,547	0,0144	0,175
60	2080	86,3	6,43	15550	0,632	0,0148	0,12
90	2090	91,2	5,55	15970	0,545	0,0148	0,11



Окончание табл. 3.1

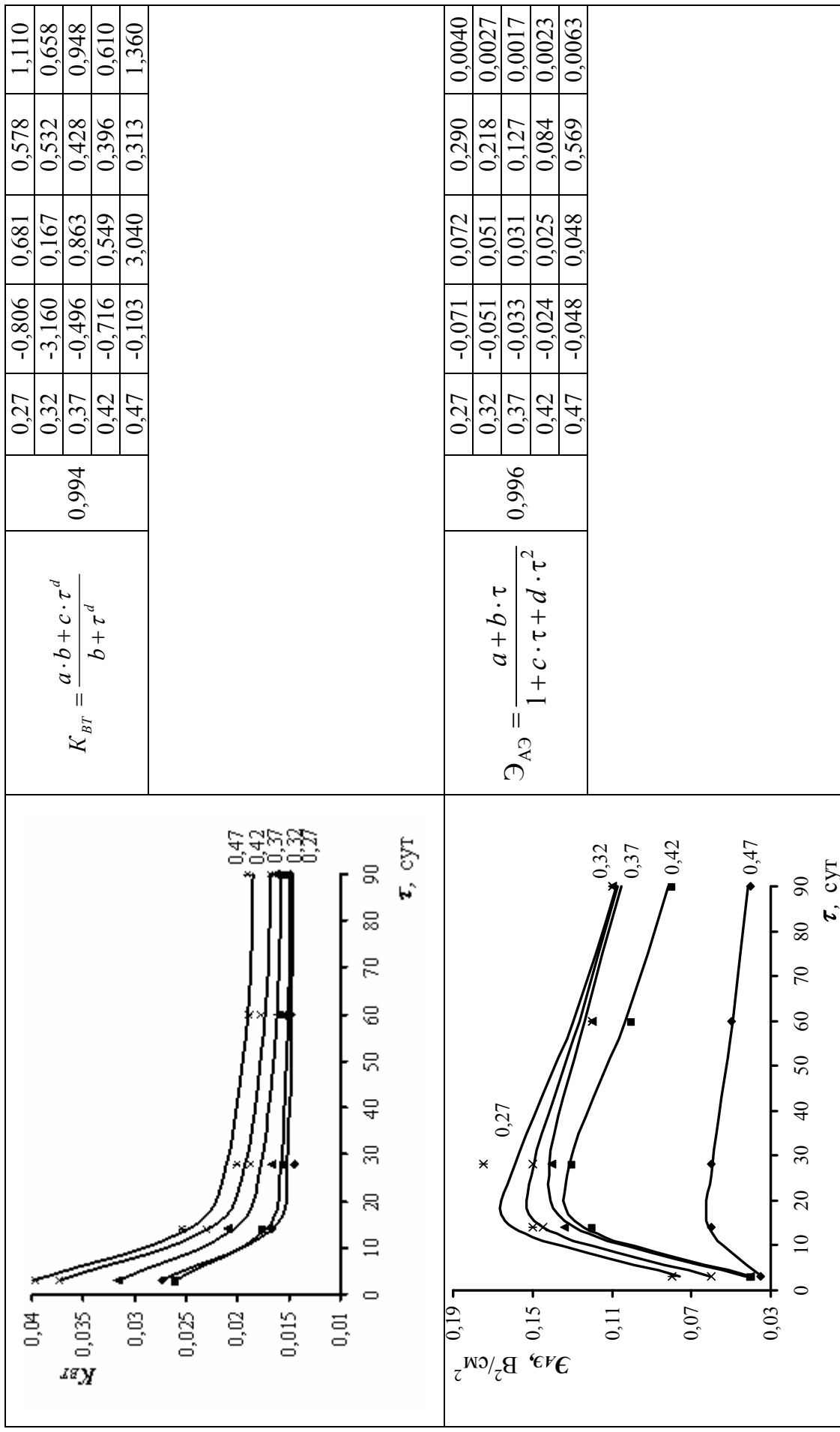
1	2	3	4	5	6	7	8
В/Ц = 0,32							
1	1990	-	-	-	-	-	-
3	2010	27,8	2,8	6850	0,275	0,0260	0,06
14	2016	53,9	3,9	12070	0,384	0,0175	0,145
28	2023	74,4	4,87	13850	0,478	0,0153	0,15
60	2025	77,9	5,47	14390	0,537	0,0150	0,12
90	2030	84,2	4,8	14260	0,471	0,0154	0,11
В/Ц = 0,37							
1	1920	-	-	-	-	-	-
3	1930	19,5	2,17	5900	0,213	0,0316	0,04
14	1960	39,6	3,74	10340	0,367	0,0210	0,134
28	1960	57,0	3,99	11890	0,391	0,0166	0,14
60	1965	64,4	4,38	12900	0,430	0,0160	0,12
90	1970	67,0	4,12	12850	0,405	0,0163	0,11
В/Ц = 0,42							
1	1810	-	-	-	-	-	-
3	1840	16,9	1,58	5240	0,155	0,0374	0,040
14	1860	33,6	2,92	8620	0,287	0,0231	0,120
28	1860	45,9	3,28	10050	0,309	0,0187	0,130
60	1870	52,3	3,67	11040	0,360	0,0177	0,1
90	1875	56,4	3,6	11110	0,354	0,0168	0,08
В/Ц = 0,47							
1	1770	-	-	-	-	-	-
3	1790	15,5	1,48	5110	0,145	0,0398	0,035
14	1810	31,2	2,83	8170	0,278	0,0254	0,06
28	1810	36,5	3,1	9040	0,305	0,0200	0,06
60	1810	41,8	3,18	9390	0,312	0,0189	0,05
90	1815	45,2	3,1	9650	0,305	0,0190	0,04

Высокая чувствительность и разрешающая способность метода АЭ позволяет наиболее четко фиксировать изменения структурного состояния цементного камня сравниваемых серий.

Проведенная комплексная оценка характеристик качества цементного камня позволила найти новые, более дифференцированные, показатели поведения материала под нагрузкой и установить зависимости этих характеристик от структуры и возраста цементного камня.

Ниже в табличной форме представлены результаты исследований по определению графических и аналитических зависимостей основных характеристик качества цементного камня, а также значения эмпирических коэффициентов уравнений регрессии и коэффициентов корреляции этих уравнений в зависимости от его возраста ( $\tau$ ) при постоянном значении его водоцементного отношения.

Свойство цементного камня	Вид функции	$r$	В/Ц	Значения коэффициентов					
				$-a$	$b$	$c$	$d$		
	$E_D = \frac{a \cdot b + c \cdot \tau^d}{b + \tau^d}$	0,995	0,27	44442	0,369	16420,6	0,843		
			0,32	16879	0,894	15100,1	0,852		
			0,37	34734	0,408	14259,2	0,612		
			0,42	46149	0,267	12432,1	0,550		
			0,47	32645	0,305	9989,3	0,763		
			Возраст, сут				$a$	$b$	
				3	138,30	3014,7			
				14	142,21	4120,9			
				28	139,71	3813,5			
				60	136,59	3838,4			
	90	129,88	3832,4						
	$K_c^* = \frac{a \cdot b + c \cdot \tau^d}{b + \tau^d}$	0,997	0,27	0,0145	0,1992	0,0421	-1,578		
			0,32	0,0148	0,1806	0,0356	-1,415		
			0,37	0,0151	0,1530	0,0412	-1,233		
			0,42	0,0159	0,1875	0,0520	-1,185		
			0,47	0,0175	0,1730	0,054	-1,95		
			Возраст, сут				$a$	$-b$	
				3	0,0982	0,0001			
				14	0,0981	0,0004			
				28	0,1007	0,0130			
				60	0,0984	0,0012			
	90	0,0979	-0,002						



Математическая обработка результатов эксперимента зависимости  $K_c^*$  от  $R_{ри}$  и  $E_d$  от  $R_{сж}$  позволила получить соответствующие уравнения регрессии, установить численные значения эмпирических коэффициентов уравнения регрессии и коэффициенты корреляции этих уравнений для контрольных сроков испытания образцов, приведенных выше в табличной форме.

Из анализа численных значений коэффициентов корреляции следует, что между рассматриваемыми величинами наблюдается достаточно тесная связь, а сами функции регрессии могут быть использованы как прогностические для оценки изменения характеристик качества цементного камня во времени.

Математическая обработка результатов эксперимента позволила получить уравнения регрессии названных выше характеристик качества цементного камня от его водоцементного отношения (табл. 3.2), установить значения эмпирических коэффициентов уравнений регрессии для 3, 14, 28, 60 и 90 суточного возраста цементного камня и установить численные значения эмпирических коэффициентов корреляции уравнений регрессий. Проверка значимости коэффициентов корреляции показала, что во всех рассматриваемых зависимостях коэффициенты корреляции являются значимыми с надежностью вывода не менее 0,94.

На рис. 3.6 показана кинетика процесса нарастания предела прочности цементного камня на осевое сжатие. Графики позволяют констатировать, что в первые 28 сут твердения большей скоростью нарастания прочности характеризуются образцы цементного камня с меньшим значением В/Ц отношения. После 28 сут скорость нарастания прочности заметно уменьшается на образцах всех серий, тем не менее, она остается выше у образцов с меньшими значениями В/Ц.

На рис. 3.7 показана кинетика изменения предела прочности на растяжение при изгибе. Из графиков отчетливо видно, что интенсивность нарастания прочности  $R_{пу}$  у образцов всех серий наблюдается в первые 28 суток твердения. Затем скорость роста прочности замедляется и это особенно заметно у образцов серий с В/Ц отношением, равным 0,37; 0,42 и 0,47. А после 60-суточного твердения наблюдается даже некоторое снижение прочности  $R_{пу}$ , что, вероятно, обусловлено расклинивающим действием воды в сформировавшейся дисперсно-кристаллитной структуре цементного камня. Причём больший сброс прочности  $R_{пу}$  наблюдали у образцов с В/Ц, равным 0,27 и 0,32.

Таблица 3.2

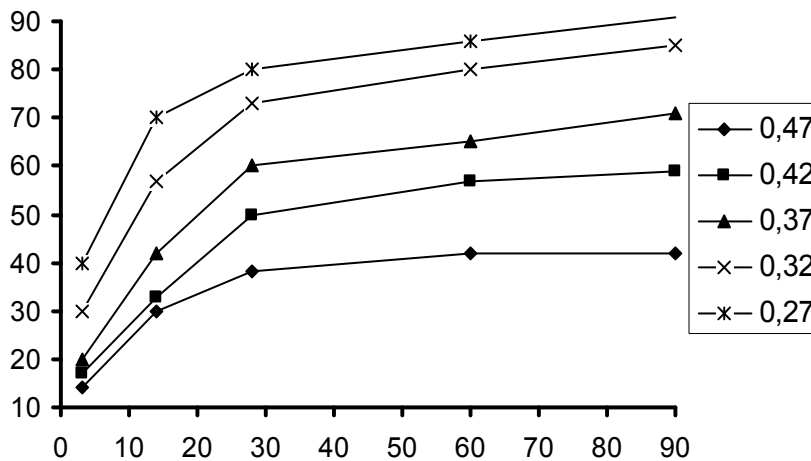
## Значения эмпирических коэффициентов уравнений регрессии

Свойство цементного камня	Вид функции	$r$	Возраст, сут	Значения коэффициентов		
				$a$	$b$	$c$
Предел прочности при растяжении, МПа	$R_{pu} = a \cdot \left(\frac{B}{C}\right)^b$	0,992	3	0,38	-1,74	-
			14	1,26	-1,03	-
			28	1,31	-1,12	-
			60	1,24	-1,27	-
			90	1,48	-1,02	-
Предел прочности при сжатии, МПа	$R_{сж} = a \cdot \left(\frac{B}{C}\right)^b$	0,947	3	2,96	-1,99	-
			14	8,38	-1,62	-
			28	14,71	-1,34	-
			60	18,50	-1,21	-
			90	20,17	-1,18	-
Динамический модуль упругости, МПа	$E_D = a \cdot \left(\frac{B}{C}\right)^b$	0,991	3	2170,82	-1,04	-
			14	3743,04	-1,01	-
			28	4495,70	-0,95	-
			60	5288,28	-0,85	-
			90	5251,50	-0,86	-
Критический коэффициент интенсивности напряжений, МПа·м <sup>0,5</sup>	$K_c^* = a \cdot \left(\frac{B}{C}\right)^b$	0,977	3	0,0373	-1,737	-
			14	0,1239	-1,032	-
			28	0,1267	-1,128	-
			60	0,1209	-1,275	-
			90	0,1457	-1,016	-
Коэффициент внутреннего трения	$K_{вТ} = a + b \cdot \left(\frac{B}{C}\right) + c \cdot \left(\frac{C}{B}\right)^2$	0,981	3	-0,0307	0,1382	0,0015
			14	0,0015	0,0501	0,0001
			28	-0,0013	0,0428	0,0003
			60	-0,0028	0,0421	0,0005
			90	0,0002	0,0359	0,0004
Энергия акустической эмиссии, В <sup>2</sup> /см <sup>2</sup>	$\mathcal{E}_{АЭ} = a + b \cdot \left(\frac{B}{C}\right) + c \cdot \left(\frac{C}{B}\right)^2$	0,968	3	-0,0563	0,1216	0,0076
			14	0,6640	-1,117	-0,016
			28	0,5926	-1,001	-0,011
			60	0,6430	-1,085	-0,017
			90	0,6158	-1,064	-0,016

На рис. 3.8 представлены интегральные кривые энерговыделения АЭ цементного камня от уровня напряжения при изгибе, В/Ц отношения и условий твердения. Из анализа графических зависимостей, полученных при неравновесных механических испытаниях образцов, видно, что каждому этапу напряжения соответствует определенное акустическое излучение. Энергия АЭ на этапах нагружения возрастает с увеличением нагрузки и достигает максимума в момент разрушения. По характерному наклону графических зависимостей энерговыделения АЭ и приращению энергии АЭ при выдержке на ступенях нагружения можно выделить четыре стадии эмиссионной активности цементного камня. В зависимости от состава (В/Ц отношения) и условий твердения цементного камня

стадиям АЭ соответствуют уровни напряжения: первой – 0,1-0,2  $R_{pu}$ , второй – от 0,1-0,2 до 0,8-0,9  $R_{pu}$ , третьей – от 0,8-0,9 до 0,95-0,97  $R_{pu}$  и четвертой, закритической, – выше 0,95-0,97  $R_{pu}$ . Для цементного камня, подвергнутого тепловлажностной обработке, первая стадия АЭ сдвигается в сторону увеличения напряжения до 0,2-0,4  $R_{pu}$ , а максимальное энерговыделение АЭ этих образцов при разрушении значительно меньше, чем у аналогичных образцов водного твердения, что обусловлено загрублением структуры цементного камня после ТВО.

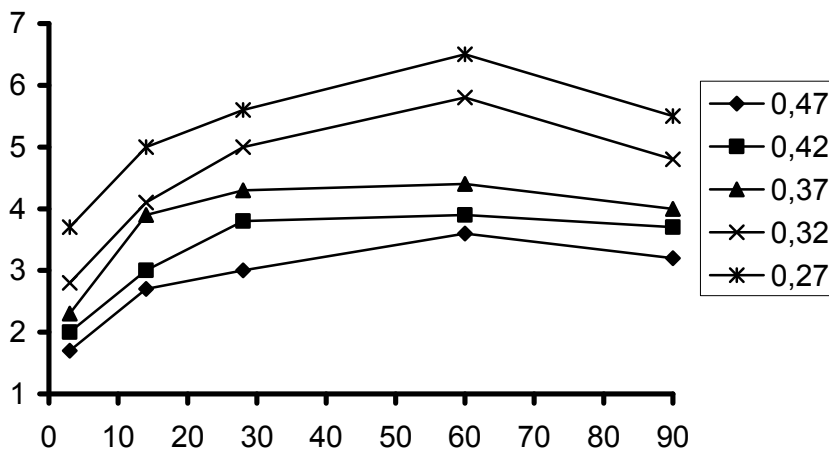
$R_{сж}$ , МПа



Возраст, сут

Рис. 3.6. Зависимость прочности на сжатие  $R_{сж}$  от В/Ц и возраста цементного камня

$R_{pu}$ , МПа



Возраст, сут

Рис. 3.7. Зависимость прочности на растяжение при изгибе  $R_{pu}$  от В/Ц и возраста цементного камня

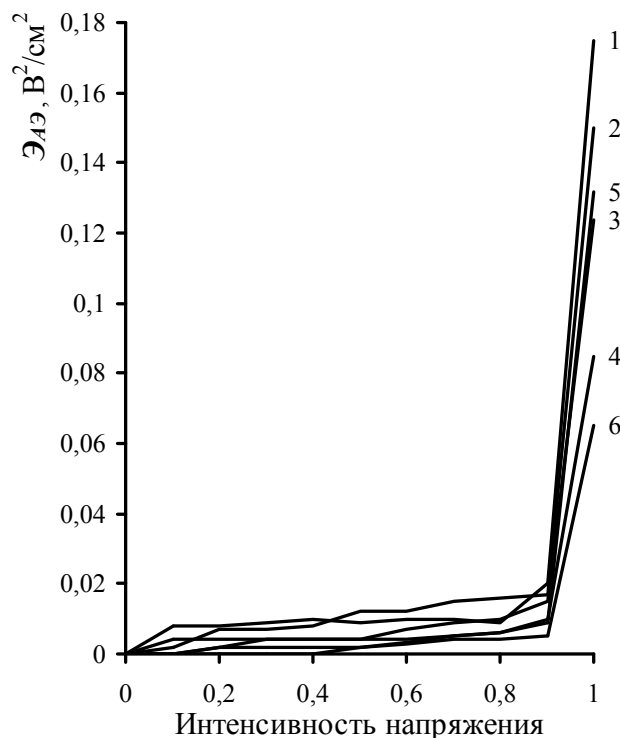


Рис.3.8. Зависимость энерговыведения акустической эмиссии цементного камня от уровня напряжения при изгибе, В/Ц и условий твердения в возрасте 28 суток: 1–4 – образцы водного твердения; 5 и 6 – после ТВО

	В/Ц	$R_{pu}$ , МПа	$R_{сж}$ , МПа	$E_d$ , МПа	$K_c^*$ , МПа·м <sup>0,5</sup>
1	0,27	5,57	80,4	15335	1,21
2	0,32	4,87	73,4	13848	1,06
3	0,37	3,99	57,0	11886	0,81
4	0,42	3,28	45,9	10047	0,66
5	0,26	3,9	85,5	13241	0,85
6	0,3	3,85	66,0	10280	0,84

Таким образом, смена закономерности энерговыведения АЭ на кривой нагружения может являться важным прогностическим признаком разрушения.

### 3.2. Влияние добавок, модифицированных ГСК, как затравок кристаллизации и структурообразования, на синтез прочности цементного камня [9]

Гидросиликаты кальция по объёму и назначению являются основным продуктом цементирующего вяжущего вещества и основным носителем прочности цементного камня.

ГСК получены в модельной системе CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при водотвердом отношении равном 60, в диапазоне температур 20...75 °С в присутствии различных модифицирующих добавок: апротонных кислот, поверхностно-

активных веществ и СП С-3. Концентрация модифицирующих добавок составляла 50...500 мг/л. Синтезированные ГСК получали в виде порошка.

Для изготовления опытных образцов использовали бездобавочный сульфатостойкий портландцемент марки 400 с нормальной густой, равной 0,26. Было изготовлено 3 серии образцов при В/Ц=0,26. Образцы первой серии приготавливали с использованием добавок ГСК, модифицированных АК; образцы второй серии – с ГСК, модифицированными СП; образцы третьей серии – с ГСК, модифицированными ПАВ.

В табл. 3.3 приведены температурные и концентрационные условия модифицирования ГСК и кинетика изменения прочности на сжатие цементного камня в возрастном диапазоне от 1 суток до 210 суток.

Т а б л и ц а 3.3

Условия модифицирования ГСК и прочность цементного камня

№ состава	Модификатор ГСК	Кол-во добавки ГСК, %	Прочность на сжатие в МПа в возрасте, сут.				
			1	7	14	30	210
1	2	3	4	5	6	7	8
Образцы 1 серии							
Контр.	–	–	14,8	48,8	53,2	62,2	85,6
1	MgCl <sub>2</sub> 50 мг/л, 75°C	0,1	15,6	–	78,7	70,3	103,8
2	MgCl <sub>2</sub> 50 мг/л, 75°C	0,5	12,6	–	70,0	68,1	95,3
3	MgCl <sub>2</sub> 250 мг/л, 75°C	0,1	17,7	–	52,2	73,3	103,3
4	MgCl <sub>2</sub> 250 мг/л, 75°C	0,5	17,1	–	71,0	83,3	84,4
5	MgCl <sub>2</sub> 50 мг/л, 50°C	0,1	18,8	–	82,2	65,9	86,6
6	MgCl <sub>2</sub> 50 мг/л, 50°C	0,5	15,0	–	65,3	71,1	80,7
7	MgCl <sub>2</sub> 250 мг/л, 50°C	0,1	15,4	–	74,2	74,8	92,6
8	MgCl <sub>2</sub> 250 мг/л, 50°C	0,5	17,8	–	70,2	76,2	85,1
9	MgCl <sub>2</sub> 50 мг/л, 30°C	0,1	17,8	74,8	74,8	74,8	100,0
10	MgCl <sub>2</sub> 50 мг/л, 30°C	0,5	14,7	70,0	70,6	77,0	90,4
11	BaCl <sub>2</sub> 250 мг/л, 30°C	0,1	15,3	50,2	88,8	90,4	105,9
12	BaCl <sub>2</sub> 250 мг/л, 30°C	0,5	12,8	47,8	72,0	83,7	90,3
13	BaCl <sub>2</sub> 50 мг/л, 50°C	0,1	13,0	58,4	68,3	95,5	117,7
14	BaCl <sub>2</sub> 50 мг/л, 50°C	0,5	12,8	40,0	62,2	78,5	89,6



Продолжение табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8
15	BaCl <sub>2</sub> 250 мг/л, 50°C	0,1	12,6	56,4	56,7	80,7	77,7
16	BaCl <sub>2</sub> 250 мг/л, 50°C	0,5	10,5	54,0	51,8	69,6	92,6
17	BaCl <sub>2</sub> 50 мг/л, 30°C	0,1	9,5	56,3	71,1	82,2	77,0
18	BaCl <sub>2</sub> 50 мг/л, 30°C	0,5	10,4	63,5	68,1	88,17	97,0
19	CaCl <sub>2</sub> 500 мг/л, 20°C	0,1	16,3	48,1	51,8	56,3	65,0
20	CaCl <sub>2</sub> 500 мг/л, 20°C	0,5	19,6	49,6	58,5	80,75	66,7
21	CaCl <sub>2</sub> 1000 мг/л, 20°C	0,1	8,0	38,5	58,5	65,1	72,2
22	CaCl <sub>2</sub> 1000 мг/л, 20°C	0,5	8,9	38,5	54,8	53,1	71,1
23	CaCl <sub>2</sub> 10 мг/л, 20°C	0,1	15,1	68,1	71,1	68,9	103,3
24	CaCl <sub>2</sub> 10 мг/л, 20°C	0,5	13,0	65,2	67,4	67,4	77,8
25	CoCl <sub>2</sub> 250 мг/л, 50°C	0,1	9,3	50,3	61,4	72,6	99,2
26	CoCl <sub>2</sub> 250 мг/л, 50°C	0,5	8,7	54,0	65,1	85,2	91,1
27	CoCl <sub>2</sub> 50 мг/л, 50°C	0,1	9,1	56,4	73,3	82,2	87,4
28	CoCl <sub>2</sub> 50 мг/л, 50°C	0,5	8,5	44,4	58,5	86,6	104,4
29	FeCl <sub>3</sub> 500 мг/л, 20°C	0,1	10,8	12,4	83,4	104,4	71,1
30	FeCl <sub>3</sub> 500 мг/л, 20°C	0,5	8,4	54,0	68,9	77,8	111,1
31	FeCl <sub>3</sub> 1000 мг/л, 20°C	0,1	5,5	55,5	68,1	76,3	96,6
32	FeCl <sub>3</sub> 1000 мг/л, 20°C	0,5	5,9	49,6	62,9	67,4	76,7
33	FeCl <sub>3</sub> 10 мг/л, 20°C	0,1	11,7	57,7	62,2	67,4	83,3
34	FeCl <sub>3</sub> 10 мг/л, 20°C	0,5	10,7	45,1	60,0	60,0	82,2
35	FeCl <sub>3</sub> 20 мг/л, 20°C	0,1	10,2	45,1	54,8	62,2	60,0
36	FeCl <sub>3</sub> 20 мг/л, 20°C	0,5	12,0	61,4	71,8	73,6	82,2
37	AlCl <sub>3</sub> 10 мг/л, 20°C	0,1	13,9	62,2	63,0	76,3	82,2

Продолжение табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8
38	AlCl <sub>3</sub> 10 мг/л, 20°C	0,5	15,8	60,0	65,9	74,7	71,1
39	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 250 мг/л, 20°C	0,1	38,5	62,7	80,0	90,0	100,5
40	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 250 мг/л, 20°C	0,5	47,4	67,4	90,9	102,9	104,8
Образцы 2 серии							
Контр.	–	–	14,8	48,8	53,2	62,2	85,6
1	СП С-3 20 мг/л, 20°C	0,1	16,8	45,7	-	62,2	70,0
2	СП С-3 20 мг/л, 20°C	0,5	16,5	52,5	-	45,1	90,3
3	СП С-3 10 мг/л, 20°C	0,1	15,2	57,6	-	87,7	78,3
4	СП С-3 10 мг/л, 20°C	0,5	18,2	69,6	-	82,2	86,6
5	СП С-3 250 мг/л, 20°C	0,1	18,5	78,1	-	82,2	89,6
6	СП С-3 250 мг/л, 20°C	0,5	13,7	80,4	-	103,6	111,6
7	СП С-3 50 мг/л, 20°C	0,1	18,8	65,8	-	79,2	105,0
8	СП С-3 50 мг/л, 20°C	0,5	20,4	66,2	-	82,9	103,7
9	Сульфанола 250 мг/л, 20°C	0,1	8,9	43,7	72,6	77,0	92,6
10	Сульфанола 250 мг/л, 20°C	0,5	8,2	40,0	64,5	73,8	91,8
11	Сульфанола 50 мг/л, 20°C	0,1	7,4	50,3	53,3	75,5	91,1
12	Сульфанола 50 мг/л, 20°C	0,5	7,5	49,0	52,6	83,7	106,6
13	Сульфанола 25 мг/л, 50°C	0,1	7,65	55,5	67,4	80,7	105,0
14	Сульфанола 25 мг/л, 50°C	0,5	7,6	51,8	62,9	73,3	94,0
15	Сульфанола 50 мг/л, 50°C	0,1	7,0	47,4	67,4	76,3	73,3
16	Сульфанола 50 мг/л, 50°C	0,5	6,1	48,1	58,5	66,6	95,6
17	Сульфанола 50 мг/л, 75°C	0,1	7,4	62,2	49,6	77,8	96,6
18	Сульфанола 50 мг/л, 75°C	0,5	7,2	37,1	49,6	62,2	57,7
19	Сульфанола 250 мг/л, 75°C	0,1	5,0	52,6	65,9	55,5	82,2

Продолжение табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8
20	Сульфанола 250 мг/л, 75°C	0,5	6,7	51,1	51,1	59,2	94,8
21	Сульфана 250 мг/л, 20°C	0,1	5,7	44,4	57,8	69,6	71,1
22	Сульфана 250 мг/л, 20°C	0,5	7,1	49,5	68,1	74,0	83,3
23	СДБ 10 мг/л, 20°C	0,1	10,6	-	54,8	74,8	93,3
24	СДБ 10 мг/л, 20°C	0,5	8,9	-	64,4	58,5	74,4
25	СДБ 50 мг/л, 20°C	0,1	12,6	-	53,3	67,4	81,1
26	СДБ 50 мг/л, 20°C	0,5	11,9	-	41,9	62,9	80,0
27	СДБ 300 мг/л, 20°C	0,1	16,3	-	43,7	60,7	100,0
28	СДБ 300 мг/л, 20°C	0,5	15,6	-	63,7	74,1	126,7
29	Олеандомицин 3%, 20°C	0,1	16,5	-	58,5	62,2	88,9
30	Олеандомицин 3%, 20°C	0,5	16,4	-	53,3	60,0	93,3
31	Сахароза 20 мг/л, 20°C	0,1	34,1	-	64,4	111,1	97,7
32	Сахароза 20 мг/л, 20°C	0,5	38,5	-	57,7	88,9	96,0
33	ННХК 20 мг/л, 20°C	0,1	5,23	45,2	60,0	68,9	75,7
34	ННХК 20 мг/л, 20°C	0,5	5,0	47,4	60,0	65,2	87,3
35	ННХК+сыворотка 20 мг/л, 22°C	0,1	7,3	46,6	65,2	69,6	59,2
36	ННХК+сыворотка 20 мг/л, 22°C	0,5	5,9	39,2	63,7	68,9	75,5
Образцы 3 серии							
Контр.	–	–	14,8	48,8	53,2	62,2	85,6
1	Выравниватель «А» 250 мг/л, 50°C	0,1	8,7	60,0	81,6	85,9	118,3
2	Выравниватель «А» 250 мг/л, 50°C	0,5	8,4	47,4	77,8	107,0	110,3
3	Выравниватель «А» 50 мг/л, 50°C	0,1	8,9	47,4	85,2	95,5	97,0
4	Выравниватель «А» 50 мг/л, 50°C	0,5	9,6	52,3	83,0	90,4	79,6
5	Выравниватель «А» 250 мг/л, 75°C	0,1	8,5	37,8	57,0	67,4	76,3

Окончание табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8
6	Выравниватель «А» 250 мг/л, 75°C	0,5	8,4	36,3	53,3	63,7	68,6
7	Выравниватель «А» 50 мг/л, 20°C	0,1	7,4	45,2	77,7	78,6	102,9
8	Выравниватель «А» 50 мг/л, 20°C	0,5	7,26	51,1	66,6	71,1	88,1
9	СК-100 10 мг/л, 20°C	0,1	16,3	-	67,4	72,5	77,7
10	СК-100 10 мг/л, 20°C	0,5	14,2	-	14,57	60,0	95,5
11	СК-100 20 мг/л, 20°C	0,1	15,1	-	54,8	62,2	77,7
12	СК-100 20 мг/л, 20°C	0,5	15,7	-	70,3	70,4	90,0
13	СК-100 50 мг/л, 20°C	0,1	9,2	-	42,9	54,0	75,5
14	СК-100 50 мг/л, 20°C	0,5	12,1	-	35,5	68,1	70,0
15	К-100 250 мг/л, 20°C	0,1	13,9	-	58,5	61,46	92,2
16	К-100 250 мг/л, 20°C	0,5	14,4	-	62,2	69,5	75,5

Как видно из табл. 3.3, синтезированные ГСК как затравки структурообразования цементного камня брали в количестве 0,1...0,5% от массы цемента. После изготовления образцы твердели в лаборатории при нормальных температурно-влажностных условиях. Механические испытания образцов проводили в контрольные сроки: 1, 7, 14, 28 и 210 суток. Оценку фазового состава образцов цементного камня наиболее характерных составов из трех серий проводили через 210 суток после изготовления образцов с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.

На всех рентгенограммах выделяются довольно интенсивные максимумы в интервале значений  $d_{hkl} = 3,31-3,36 \text{ \AA}$ ;  $d_{hkl} = 3,04-3,06 \text{ \AA}$  и  $d_{hkl} = 3,59-3,63 \text{ \AA}$ . Следует предположить, что в интервале этих значений  $d_{hkl}$  находятся линии нескольких фаз. На ионизационных рентгенограммах образцов всех серий наблюдается смещенная интенсивная линия  $\beta$ -кварца при 3,31  $\text{\AA}$ ; 3,32  $\text{\AA}$ ; 3,36  $\text{\AA}$  (3,34  $\text{\AA}$  для чистого  $\beta$ -кварца). На рентгенограммах образцов цементного камня с добавками ГСК, модифицированных  $\text{MgCl}_2$ , ЛСТ (0,1%),  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ , наблюдается слабая линия алита при 1,76  $\text{\AA}$ . На рентгенограммах образцов полученных с добавкой ГСК, модифицированных  $\text{MgCl}_2$ , ЛСТ (0,1 %),  $\text{FeCl}_3$ , наблюдаются линии портландита при 4,9139  $\text{\AA}$  и 2,6292-2,6697  $\text{\AA}$ . Линии смещены, что указывает на взаимодействие  $\text{Ca(OH)}_2$  с другими фазами.

В табл. 3.4 представлен фазовый состав образцов цементного камня, полученных с добавками модифицированных ГСК.

Т а б л и ц а 3.4

Шифр состава	Модификатор ГСК	Количество добавки ГСК, %	Предполагаемые фазы
1	2	3	4
1	-	-	CSH(B); тоберморитовый гель; $C_4FH_{13}$ ; алит ( $1,76\text{\AA}$ )
2	Сульфанол 50 мг/дм <sup>3</sup> , 20°C	0,5	C-S-H(II); CSH(A); $C_3SH_2$ ; тоберморитовый гель; $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$ ; $\beta$ -кварц
3	С-3 50 мг/л, 20°C	0,1	CSH(B); CSH(A); $C_2SH(A)$ ; $Ca_2AlFeO_5$ ; $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$ ; $\beta$ -кварц
4	$MgCl_2$ 250 мг/л, 75°C	0,1	CSH(B); CSH(A); $C_2SH(A)$ ; $Ca_2AlFeO_5$ ; $C_4FeH_{13}$ ; алит ( $1,76\text{\AA}$ ); $\beta$ -кварц
5	$BaCl_2$ 50 мг/л, 50°C	0,1	CSH(B); CSH(A); тоберморитовый гель; $C_4FeH_{13}$ ; $\beta$ -кварц
6	ЛСТ 300 мг/л, 20°C	0,1	CSH(B); CSH(A); $C_2SH(A)$ ; $C_3SH_2$ ; $Ca_2AlFeO_5$ ; алит ( $1,76\text{\AA}$ )
7	ЛСТ 300 мг/л, 20°C	0,5	CSH(B); CSH(A); $C_2SH(C)$ ; тоберморитовый гель; $\beta$ -кварц
8	$Al(NO_3)_3$ 250 мг/л, 20°C	0,5	CSH(B); CSH(A); $Ca_2AlFeO_5$ ; $C_4FeH_{13}$ ; $\beta$ -кварц
9	$CoCl_2$ 50 мг/л, 50°C	0,5	CSH(B); CSH(A); тоберморитовый гель; $C_4FeH_{13}$ ; алит ( $1,76\text{\AA}$ ); $Ca_2AlFeO_5$ ; $\beta$ -кварц
10	$FeCl_3$ 500 мг/л, 20°C	0,5	CSH(II); CSH(A); тоберморитовый гель; $Ca_2AlFeO_5$ ; $C_4FeH_{13}$ ; алит ( $1,76\text{\AA}$ ); $\beta$ -кварц
11	«Выравниватель А» 250 мг/л, 50°C	0,1	CSH(B); CSH(A); тоберморитовый гель; $Ca_2AlFeO_5$ ; $C_4FeH_{13}$ ; $\beta$ -кварц
12	«Выравниватель А» 250 мг/л, 50°C	0,5	CSH(B); CSH(A); тоберморитовый гель; $Ca_2AlFeO_5$ ; $C_4FeH_{13}$ ; алит ( $1,76\text{\AA}$ ); $\beta$ -кварц

Из табл. 3.4 видно, что во всех образцах цементного камня образуются твердые растворы или CSH(B), или C-S-H(II). Распад этих твердых растворов не прошёл до конца, так как фаза тоберморита практически не сформировалась. С добавками ГСК, модифицированных как ПАВ, СП, так и апротонными кислотами, образуется фаза CSH(A) с неупорядоченными силоксановыми цепями. Ни в одном образце не сформировались гидроалюминаты кальция. Практически во всех образцах присутствует  $\beta$ -кварц, не вступивший в реакцию с  $Ca(OH)_2$ . В образцах цементного камня, полученных с добавками ГСК, модифицированных СП С-3 (0,1 %), ЛСТ (0,5 %) и сульфанола (0,5 %), ферритные и ферритно-алюминатные фазы не выделяются. С добавками ГСК, независимо от природы их модификатора, в образцах цементного камня формируется больше фаз (4, 5, 6) по

сравнению с контрольными образцами. Особенно много фаз формируется с добавками ГСК, модифицированных «выравниателем А»,  $\text{FeCl}_3$ , ЛСТ, С-3, сульфанолам. Как правило, выделившиеся фазы в разной степени конденсированы и обогащены СаО, неоднородны по структуре. Анализ относительных интенсивностей основных максимумов выделяющихся фаз показал, что относительная интенсивность основного максимума гидросиликатных фаз при 3,04-3,06 Å с добавками ГСК меньше, чем у контрольных образцов. Относительная интенсивность максимума, принадлежащего ферритным и ферритно-алюминатным фазам, наоборот, больше.

В табл. 3.5 представлены размеры блоков мозаики  $L_d$  и плотность дислокаций образцов цементного камня с добавками ГСК.

Анализ данных табл. 3.5 показывает, что для всех образцов наблюдается гранулометрическая неоднородность структуры. Размеры блоков мозаики в 2,7-7 раз меньше равновесного значения, равного 1000 Å. В цементном камне с добавками ГСК реализуется предфазовое состояние. Выделившиеся предфазы неравновесны и химически активны. Плотность дислокаций в образцах цементного камня велика. Дислокации – это цепочки оборванных химических связей, поэтому блоки мозаики представляют собой поливалентные радикалы, связывающие в прочный монолит все фазы цементного камня. Гранулометрическая неоднородность структуры, а также произвольная ориентация блоков по отношению друг к другу, препятствует выходу дислокаций на поверхность при приложении нагрузки. Это упрочняет структуру.

В табл. 3.6 представлены наиболее характерные результаты исследований механической прочности цементного камня в зависимости от количественной дозировки ГСК и модификаторов ГСК, а также – возраста образцов.

Анализ результатов исследований, приведенных в табл. 3.6, показал, что образцы составов с добавками модифицированных ГСК показали увеличение прочности цементного камня в возрасте 28 суток по сравнению с контрольным образцом состава 1. Исключение составляет состав 6. В возрасте же 210 суток образцы всех серий цементного камня с добавками модифицированных ГСК показали более высокую прочность относительно контрольных образцов. Наибольший прирост прочности, в 48 %, показали образцы цементного камня состава 7 с добавкой ГСК, модифицированных СП ЛСТ (500 мг/дм<sup>3</sup>). Наименьший прирост прочности, в 16,8 %, в тот же контрольный срок показали образцы состава 6, добавка ГСК которых также модифицирована СП ЛСТ, но при концентрации 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Данные табл. 3.6 показывают, что действие добавок ГСК на прочность цементного камня зависит в первую очередь от природы модификатора. Действие добавок ГСК с одним модификатором, но при разной их концентрации, также различно.

Таблица 3.5

Шифр состава	Линии, Å					
	3,58-3,61		3,31-3,36		3,04-3,05	
	$L_d, \text{Å}$	$\rho \cdot 10^{-11}, \text{см}^{-2}$	$L_d, \text{Å}$	$\rho \cdot 10^{-11}, \text{см}^{-2}$	$L_d, \text{Å}$	$\rho \cdot 10^{-11}, \text{см}^{-2}$
1	2	3	4	5	6	7
2	328	2,78	450	1,48	360	2,31
3	400	1,87	240	5,2	405	1,82
4	400	1,87	240	5,2	455	1,44
6	-	-	400	1,87	405	1,82
7	400	1,87	215	6,48	405	1,82
8	-	-	300	3,33	405	1,82
9	360	3,31	260	4,43	405	1,82
10	400	-	260	4,43	365	2,25
11	400	1,87	405	1,82	380	2,07
12	400	1,87	280	3,82	430	1,62
Шифр состава	Линии, Å					
	2,78-2,79		2,74-2,75		2,65-2,66	
	$L_d, \text{Å}$	$\rho \cdot 10^{-11}, \text{см}^{-2}$	$L_d, \text{Å}$	$\rho \cdot 10^{-11}, \text{см}^{-2}$	$L_d, \text{Å}$	$\rho \cdot 10^{-11}, \text{см}^{-2}$
2	-	-	330	2,75	-	-
3	-	-	367	2,22	-	-
4	-	-	408	1,80	-	-
6	305	3,22	365	2,25	410	1,78
7	-	-	305	3,22	-	-
8	-	-	260	4,43	335	2,67
9	-	-	245	4,99	245	4,99
10	405	1,82	405	1,82	-	-
11	-	-	190	8,31	-	-
12	-	-	260	4,43	280	3,82
Шифр состава	Линии, Å					
	2,06		1,91-1,92		1,82	
	$L_d, \text{Å}$	$\rho \cdot 10^{-11}, \text{см}^{-2}$	$L_d, \text{Å}$	$\rho \cdot 10^{-11}, \text{см}^{-2}$	$L_d, \text{Å}$	$\rho \cdot 10^{-11}, \text{см}^{-2}$
2	380	2,07	240	5,20	390	1,97
3	380	2,07	260	4,43	410	1,78
4	380	2,07	275	3,96	390	1,97
6	315	3,02	145	14,3	300	3,33
7	380	2,07	225	5,92	390	1,97
8	317	2,98	225	5,92	430	1,62
9	345	2,52	225	5,92	325	2,84
10	380	2,07	295	3,44	390	1,97
11	420	1,70	260	4,43	390	1,97
12	380	2,07	255	4,61	390	1,97

ГСК – продукты слабого непрерывного, валентно-ненасыщенного взаимодействия, результатом которого является расслабление и перегруппировка связей, но не разрыв их. ГСК – это соединения переменного состава, бертоллиды, являющиеся открытыми системами. По химической

природе ГСК химически более активны, чем исходные компоненты, из которых они образуются, и адсорбционная активность их больше. Большое значение при этом имеют степень закристаллизованности, гранулометрическая неоднородность структуры ГСК.

Т а б л и ц а 3.6

Шифр состава	Добавка	Модификатор ГСК	Количество добавки ГСК, %	Прочность на сжатие, МПа в возрасте, сут				
				1	7	14	28	210
1	-	-	-	14,8	48,7	53,2	62,2	85,6
2	ГСК	Сульфанола 50 мг/дм <sup>3</sup> , 20°С	0,5	7,5	49,0	52,6	83,7	106,6
3	ГСК	С-3 50 мг/л, 20°С	0,1	18,8	65,8	-	79,2	105,0
4	ГСК	MgCl <sub>2</sub> 250 мг/л, 75°С	0,1	17,7	-	52,6	73,3	103,3
5	ГСК	BaCl <sub>2</sub> 50 мг/л, 50°С	0,1	13,0	58,4	67,3	95,5	117,7
6	ГСК	ЛСТ 300 мг/л, 20°С	0,1	16,3	-	43,7	60,7	100,0
7	ГСК	ЛСТ 300 мг/л, 20°С	0,5	15,6	44,4	58,5	86,6	126,7
8	ГСК	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 250 мг/л, 20°С	0,5	47,4	67,4	90,9	102,9	104,8
9	ГСК	CoCl <sub>2</sub> 1050 мг/л, 50°С	0,5	8,6	44,5	59,0	97,0	104,4
10	ГСК	FeCl <sub>3</sub> 500 мг/л, 20°С	0,5	8,4	54,0	68,9	77,8	111,1
11	ГСК	«Выравниватель А» 250 мг/л, 50°С	0,1	8,7	60,0	81,6	86,0	118,3
12	ГСК	«Выравниватель А» 250 мг/л, 50°С	0,5	8,4	47,4	77,8	100,7	110,3

Добавки, в присутствии которых получены ГСК, влияют на степень конденсации, степень закристаллизованности, гранулометрическую однородность структуры ГСК и их фазовый состав. Основными фазами ГСК, использованных в данной работе, являются твердый раствор CSH(B), C-S-H(II), фаза CSH(A), тоберморитоподобная фаза C<sub>4</sub>S<sub>5</sub>H<sub>5</sub>. Но ГСК, полученные в присутствии ЛСТ, оказались более активными, в большей степени повышающими прочность цементного камня.

Основным компонентом ЛСТ являются лигносульфонаты кальция. Структурная формула лигносульфоната включает в себя атомы кислорода и бензольные ядра, обладающие повышенной электронной плотностью, а значит основными свойствами. Следовательно, молекулы добавки ЛСТ должны адсорбироваться на кислотных центрах. Результат – сильное диспергирование поликремневой кислоты с образованием большого числа свободных валентностей, обладающих большой энергией.



Следует предположить, что действие СП С-3, основой которого являются нафталин-сульфоислоты с двумя бензольными ядрами, подобно действию ЛСТ. Молекула сульфанола имеет меньшее число основных групп, чем ЛСТ и С-3, поэтому действие его подобно, но менее эффективно.

Катионактивное вещество «выравниватель А» является поверхностно-активным веществом, молекула которого очень громоздка, имеет разветвленную структуру и в своём составе имеет несколько атомов и групп атомов, обладающих повышенной электронной плотностью, а значит, основными свойствами. Поэтому влияние «выравнивателя А» подобно действию ЛСТ, С-3 и сульфанола. Кроме всего прочего, молекулы названных добавок оказывают и стерические затруднения при формировании структуры выделяющихся фаз. Структура ГСК оказывается дефектной и химически более активной.

Действие ГСК на прочностные характеристики цементного камня предположительно сводится к следующему. ГСК более интенсивно взаимодействуют с молекулами воды с образованием триплетных радикальных пар с последующим их переходом в синглетное устойчивое состояние и химической поляризацией ядер, приводящее к активации твердой фазы. Такая активация приводит к более интенсивному срастанию кристаллов структуры цементного камня. Увеличивается также число контактов срастания. Дополнительная энергия, источником которой является химическая поляризация ядер, поступающая в кристаллическую решетку, является причиной того, что для большинства серий образцов характерно образование большого числа фаз, в том числе ферритной фазы и твердого раствора – браунмиллерита. Исключение составляют образцы, полученные с ГСК, модифицированными С-3, в структуре которых образуются активные гидросиликатные фазы. Поэтому в начальные сроки схватывания и твердения прочность этих образцов больше. Однако дальнейшее нарастание прочности происходит уже не за счёт срастания, а за счёт упругих напряжений, возникающих между когерентными фазами, обладающими разной степенью конденсации и разной плотностью.

Немаловажное значение для нарастания прочности имеет уменьшение пористости структуры за счёт увеличения контактов срастания. Наличие дефектов, причиной возникновения которых является неравенство скоростей активации твердой фазы и формирования структуры, а также гранулометрическая неоднородность структуры, – вносят дополнительный вклад в нарастание прочности структуры.

Введённые в цементное тесто добавки ГСК, обладающие разным переменным составом, плотностью дислокаций и гранулометрической неоднородностью структуры, повышают гранулометрическую неоднородность структуры выделяющихся фаз. Кроме того, при введении добавок ГСК увеличивается концентрация адсорбционных центров, взаимодействующих с водой. Примесные ГСК приводят к различной ориентации

блоков мозаики основной структуры цементного камня. Когда же блоки сильно разориентированы, при приложении внешнего напряжения происходит интерференция сдвиговых перемещений дислокаций и их затухание. Такая интерференция упрочняет кристаллы. «Замораживание» дислокаций тем или иным способом, в том числе и введением примесей – затравок ГСК (легированием), всегда упрочняет структуру.

Таким образом, важным фактором позитивного воздействия на формирование дисперсно-кристаллитной структуры цементного камня является применение синтетических ГСК, модифицированных АК, СП и ПАВ – как затравок структурообразования.

### 3.3. Параметры качества долговременной прочности модифицированной структуры цементного камня

#### 3.3.1. Фактор времени в формировании фазового состава структуры цементного камня

В настоящее время интенсивно развивается направление создания многокомпонентных цементных дисперсных систем нового поколения, модифицированных минеральными и комплексными добавками, позволяющими направленно воздействовать на процессы структурообразования и твердения цементных растворов и бетонов и получать материалы с заданными физико-механическими свойствами.

Сложность получения высококачественных бетонов заключается в особенности гидратационного твердения цементного вяжущего, в процессе которого внесение даже незначительного количества того или иного компонента или изменение условий твердения может привести к кардинальным изменениям структуры и свойств цементных материалов. Вместе с тем, современную технологию бетонов невозможно представить без модификаторов различного химического состава и функционального назначения.

С целью определения характера влияния пластифицирующих добавок и процедуры их введения был выполнен комплекс исследований микро-структуры и основных механических свойств, включающих изучение характера изменения основных структурно-механических показателей цементного камня в течение длительного периода твердения (до 18 лет) и состава продуктов гидратации цементного камня. В качестве основных варьируемых факторов были приняты: дозировка суперпластификатора (СП) С-3 и процедура введения модификатора в процессе водозатворения.

В табл. 3.7 приведены характеристики состава, процедуры затворения водой и введения добавки СП С-3 в цементное тесто. Процедура дозирования СП С-3 в замесе серии 4 отличалась тем, что на первой стадии СП не

дозировали, а в составах 2 и 3 на первой и второй стадиях его дозировали по 50 % общего объема СП.

Т а б л и ц а 3.7

Серия образцов	В/Ц	СП С-3, % по массе	Процедура приготовления цементной пасты
1	0,24	-	Ц+0,12Н <sub>2</sub> О+0,12Н <sub>2</sub> О
2	0,24	1,0	Ц+(0,12Н <sub>2</sub> О+0,5СП)+(0,12Н <sub>2</sub> О+0,5СП)
3	0,24	0,5	Ц+(0,12Н <sub>2</sub> О+0,25СП)+(0,12Н <sub>2</sub> О+0,25СП)
4	0,24	0,5	Ц+0,12Н <sub>2</sub> О+(0,12Н <sub>2</sub> О+0,5СП)

Рентгенофазовые исследования составов продуктов гидратации цементного камня выполнялись на дифрактометре ДРОН-7 в интервале брэгговских углов 7-60° с шагом съёмки 0,05°.

На рис. 3.9 и 3.10 приведены рентгенограммы опытных образцов сравниваемых серий в возрасте цементного камня 18 лет.

При анализе рентгенограмм составов №1 и №2 установлено, что для образца №2 наблюдается более высокая интенсивность негидратированного алита (2,77; 2,74 Å), что может косвенно свидетельствовать о некотором замедлении гидратации. Однако, соотношение интенсивностей алита и Са(ОН)<sub>2</sub> (2,63 Å) примерно одинаково. Для образцов №3 и №4, приведенных на рис. 3.10, также характерна более высокая интенсивность алита по отношению к составу №1, но для 3-го и 4-го составов относительно алита возрастает интенсивность Са(ОН)<sub>2</sub> (2,63 Å), что свидетельствует о некоторой активации гидратации силикатных фаз и высвобождении гидратной извести вследствие диспергирующего действия суперпластификатора. В большей степени это проявляется для 4-го состава, для которого характерно разное увеличение интенсивности отражений Са(ОН)<sub>2</sub> (4,93 и 1,93 Å). Это также подтверждает возможность активации гидратации силикатных фаз. Очевидно, что несмотря на увеличение контактной зоны цементных частиц с жидкой фазой в присутствии СП наиболее активно процесс гидратации протекает при первоначальном взаимодействии цементных частиц с чистой водой. Следует отметить, что прочность образцов состава №4, в котором на первой стадии вводилась часть чистой воды, а затем оставшаяся вода с добавкой С-3, превышает прочность не только контрольных образцов, но и образцов, в которых добавка С-3 вводилась хотя и порционно, но первоначально с водой затворения. Таким образом, структура, сформированная при первичном контакте с чистой водой, в период твердения до 18 лет сохраняет более высокие прочностные свойства.

Повышение прочности составов №4 по сравнению с контрольными образцами можно объяснить также диспергирующим влиянием добавки С-3 вследствие увеличения площади контактной зоны в дисперсной системе. Увеличение интенсивности отражений Са(ОН)<sub>2</sub>: 2,63 Å и

особенно 4,93, 1,92 Å, в составе №4 свидетельствует об активации гидратации не только силикатных фаз, но и алюминатных, поскольку процесс взаимодействия  $C_3A$  и  $C_4AF$  с водой связан с экстрагированием  $CaO$  из структуры алюминатов, и при дальнейшем взаимодействии алюминатных комплексов с  $Ca(OH)_2$  – с возможностью образования гидроалюминатов кальция различной основности, свойств и структуры.

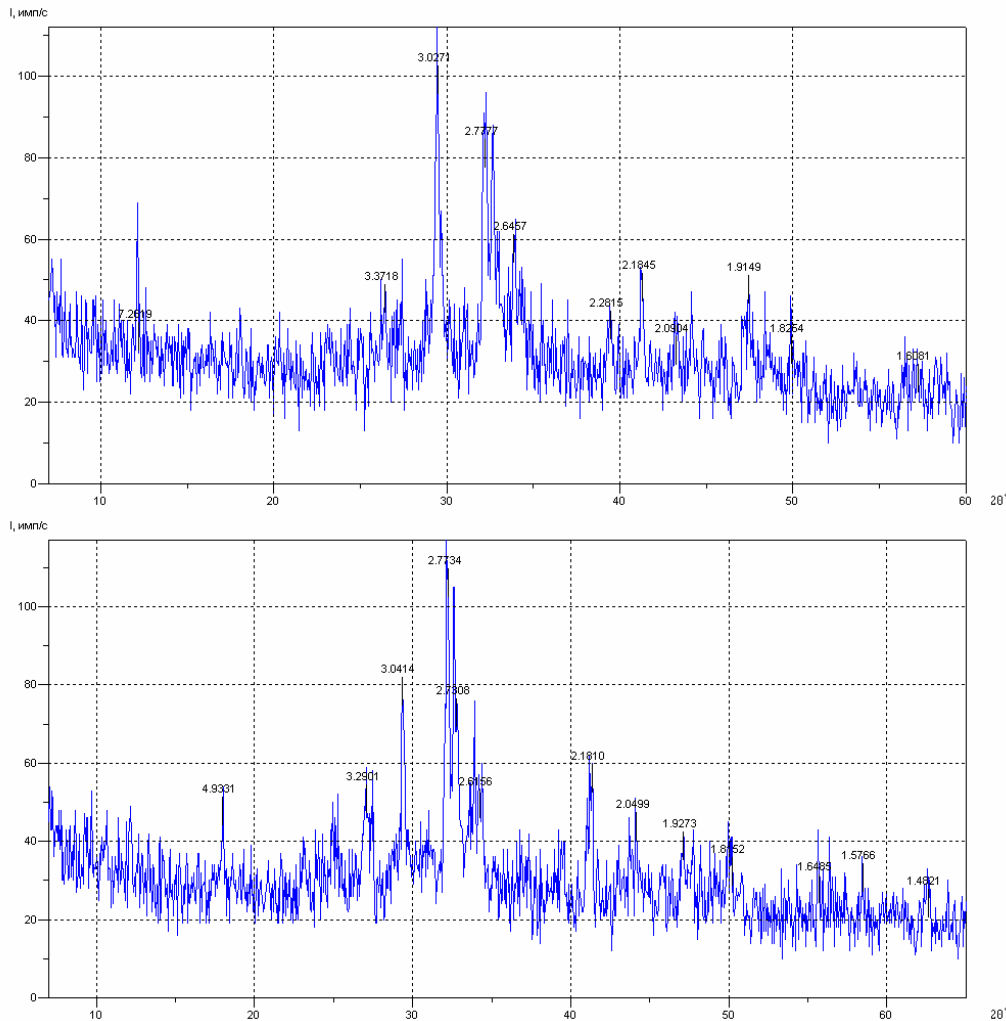


Рис. 3.9. Рентгенограммы опытных образцов серии 1 и 2

Характерно, что практически для всех составов с добавкой С-3 наблюдается снижение интенсивности отражений кальцита (3,029 Å) по сравнению с контрольным образцом, что свидетельствует о некотором снижении карбонизационных процессов в присутствии суперпластификатора.

В отношении гидросиликатных фаз следует отметить, что в присутствии добавки С-3 (№2 и №3) происходит некоторое снижение интенсивности отражений фазы  $CSH II$  (1,82 Å) (кроме №4). В №2, и особенно в №3, отмечаются размытые отражения (1,82 Å) по сравнению с №1, что свидетельствует о том, что в присутствии С-3 возможно образо-

вание широкого спектра мелкокристаллических гидросиликатных фаз, имеющих близкую, но искаженную структуру. Об этом косвенно свидетельствуют формы отражений (пиков) гидросиликатных фаз, имеющих ступенчатую несимметричную форму. Формирование многофазовой, мелкокристаллической гидросиликатной структуры может являться одной из причин повышения прочности цементных систем. Косвенно о некотором замедлении гидратации цементной системы в присутствии С-3 можно судить о значительном снижении интенсивности отражений кальцита в составах с добавкой С-3, вводимой одновременно с водой затворения.

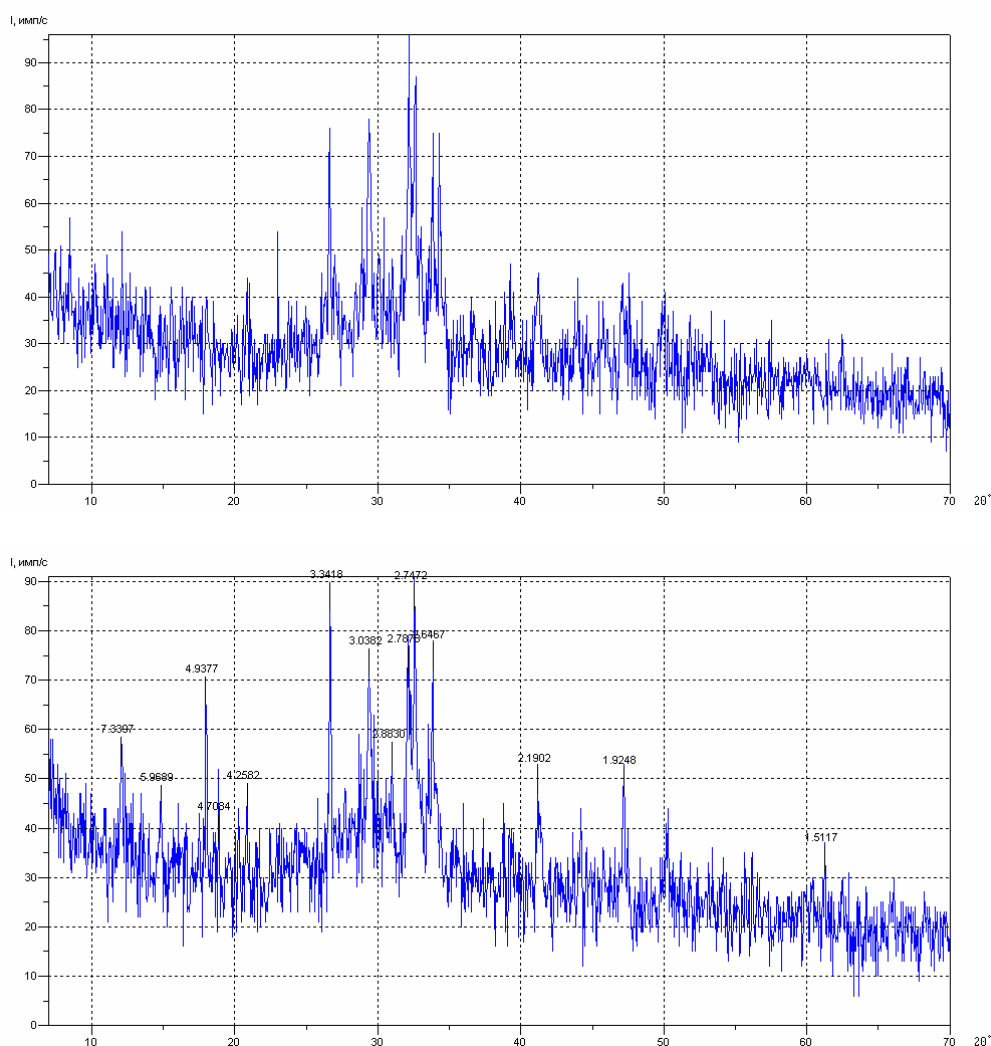


Рис. 3.10. Рентгенограммы опытных образцов серии 3 и 4

Известно [10], что при адсорбции пластификаторов, и особенно высокомолекулярных, они оказывают влияние на морфологию гидратных фаз. В результате адсорбции изменяется не только форма кристаллов, но и замедляется их рост. Структура гидросиликатных фаз становится мелкокристаллической и состоящей из различных близких по строению гидратов. С одной стороны, на гидросиликатную систему это оказывает положительное влияние, поскольку переплетение различных фаз в целом

упрочняет структуру, с другой стороны, замедляется кристаллизация гидросиликатов – основных носителей прочности цементного камня.

Несколько иначе органические добавки влияют на гидратацию алюминатных составляющих цемента. Отличительной особенностью гидратации алюминатных фаз является стабилизация метастабильных гидроалюминатов кальция и замедление процесса высвобождения межслоевой воды в структуре AFm фаз. Структура гидроалюминатов вследствие высокой скорости их образования и присутствия добавок практически с момента водозатворения становится не только мелкокристаллической, но и значительно искаженной. Вместе с тем, в присутствии некоторых органических добавок, содержащих активные функциональные группы, на рентгенограммах гидратированных  $C_3A$  и  $C_4AF$  резко возрастают количество и интенсивности отражений гидратов  $C_2AH_8$  и  $C_4AH_{13-19}$  в отличие от контрольных составов на рентгенограммах, в которых присутствует множество четких отражений, характерных для стабильной фазы  $C_3AH_6$ . Механизм этой стабилизации до конца не ясен. Однако в основе его лежат электрохимические явления (ион-дипольные, диполь-дипольные и др.), приводящие главным образом к изменению структуры связанной межслоевой воды и затрудняющие её высвобождение и, следовательно, процессы перекристаллизации AFm фаз в наиболее стабильную  $C_3AH_6$ .

При гидратации алюминатных фаз в присутствии органических ПАВ, содержащих активные функциональные группы, адсорбция происходит в основном на продуктах гидратации алюминатных фаз, поскольку дисперсность гидратов значительно превосходит дисперсность исходных минералов. Находясь в диффузионном потоке, зародыши гидратов AFm фаз, образующиеся практически с момента водозатворения, оказываются под влиянием анионоактивных функциональных групп СП, влияющих на координационную среду межслоевых ионов  $Al^{3+}$  разрушенных алюминатных комплексов. Это приводит к изменению зарядового состояния межслоевого пространства и к затруднению высвобождения межслоевой воды и, как следствие, к стабилизации гидратов. На стадии кристаллизации гидратов, протекающей в кинетической области, большое влияние на процессы кристаллизации оказывает не только вид и активность функциональных групп, но и концентрация добавок.

При определенных условиях в процессе адсорбции органических ПАВ на активных центрах гидратов (появляющихся уже на стадии образования трехмерных зародышей из пересыщенных растворов) возможна не только адсорбция (хемосорбция) молекул добавок, но и образование новых химических соединений, например, при взаимодействии СП нафталин-формальдегидного типа с алюминатными фазами [10]. Подобные комплексы так же, как и сами добавки, могут оказывать не только стабилизирующее влияние на гидраты, но и препятствовать растворению исходной фазы, перекрывая активные центры.

Касаясь анализа рентгенограмм составов цементного камня без добавок и с добавками С-3, отметим, что в отношении гидроалюминатных фаз характерной особенностью является присутствие четких отражений фазы  $\text{САН}_{10}$  в образцах №1 и №4, в которых первичный контакт цементной системы осуществлялся с чистой водой (№1 – контрольный состав; №4 – с добавкой С-3 0,5% от массы цемента с двухстадийной процедурой водозатворения, при которой добавка вводится во вторую стадию).

В образцах №2 и №3 подобные отражения в области малых углов ( $2Q=15-20^\circ$ ) отсутствуют. В области средних углов ( $2Q=25-30^\circ$ ) в образцах №2 и №3 отражения  $\text{САН}_{10}$  также присутствуют, но имеют многоступенчатую форму, свидетельствующую об искажении кристаллической структуры. Возможно, что в присутствии добавки С-3, вводимой на первой стадии приготовления, кристаллическая структура  $\text{САН}_{10}$ , формирующаяся в цементной системе в ранние сроки и сохраняющаяся на поздних стадиях, имеет искаженную структуру, обусловленную электростатическим влиянием функциональных групп СП. Присутствие сростков кристаллов фазы  $\text{САН}_{10}$ , имеющих форму гексагональных призм, возможно, является одной из причин повышения прочности образцов №4 как в ранние, так и поздние сроки.

Характерной особенностью образцов №3 и №4 с малым содержанием С-3 в интервале углов  $15-30^\circ$  является то, что, в отличие от образцов №1 и №2, на их рентгенограммах присутствуют отражения, характерные для этtringита ( $3,85 \text{ \AA}$  и  $4,69 \text{ \AA}$ ) и  $\text{С}_3\text{АН}_6$  ( $3,37 \text{ \AA}$ ) (особенно хорошо сформировано в №4!). Хотя отражения  $3,37 \text{ \AA}$  присутствуют и на рентгенограмме образца №1, интенсивность их значительно ниже, чем на рентгенограммах состава №4. Возможно, что введение малого количества чистой воды (состав №4) способствует активации формирования стабильной фазы  $\text{С}_3\text{АН}_6$ , и последующее введение оставшейся воды с добавкой С-3 не влияет на состояние фазы  $\text{С}_3\text{АН}_6$  в последующем. Это является весьма положительным фактором с точки зрения формирования в цементной системе стабильных гидроалюминатных структур. Формы отражений, характерные для этtringита,  $2,209 \text{ \AA}$  во всех образцах с добавкой С-3 имеют многоступенчатый характер, и интенсивность их несколько выше, чем в №1 (особенно в образце №2). Это свидетельствует о возможности стабилизации этtringита в присутствии добавки С-3 в период до 18 лет и, кроме того, характер и форма пиков также свидетельствуют о возможных дефектах и искажениях структуры этtringита. Присутствие и интенсивность отражений, характерных для моногидросульфатоалюмината кальция в образцах №3 и №4, несколько ниже, чем в образцах №1 и №2, и это свидетельствует о стабильном присутствии этой фазы в течение длительного периода наряду с этtringитом.

При широком внедрении в строительную практику высокомолекулярных органических добавок СП, при назначении дозировок и, особенно,

при значительном водопонижении, в цементных системах следует более внимательно подходить к анализу процессов гидратации цементных минералов и в целом цементных камней, особенно в стесненных условиях, а также к процедуре введения добавки, которая может в значительной степени повлиять на состояние микроструктуры и состав гидратных фаз в течение достаточно длительного периода твердения.

Несмотря на то, что количество гидроалюминатных фаз в цементной системе незначительно и они в меньшей степени, чем гидросиликаты, влияют на прочность цементного камня, их стабилизация и торможение процессов перекристаллизации (а это связано с изменением плотностей гидроалюминатных фаз, высвобождением свободной воды и т.д.) может оказать влияние на колебания прочности цементной системы в целом и, тем более, гидратированной в присутствии СП в стесненных условиях при недостатке воды.

Таким образом, в цементной системе в присутствии органических добавок, содержащих активные функциональные группы, параллельно протекают процессы, с одной стороны, активации гидратации вследствие диспергирования частиц вяжущего, с другой стороны, – процессы изменения морфологии гидросиликатов кальция и стабилизация гидроалюминатных фаз. Причем последние могут оказать негативное влияние на долговременную прочность. Известно [11, 12], что для цементных бетонов характерен «пилообразный» характер изменения прочности, сопровождающийся как нарастанием, так и спадом прочности.

Выполненные исследования показали, что в присутствии органических добавок, имеющих активные функциональные группы в цементной системе даже в течение длительного периода твердения, происходят процессы перекристаллизации гидратов. Для силикатных составляющих наиболее характерной особенностью является некоторое торможение гидратации на ранних этапах твердения (при равных В/Ц) и формирование различных по строению, но близких по структуре гидросиликатов кальция, которые в целом, и особенно при значительном водопонижении в присутствии СП, способствуют повышению прочности цементного камня.

Для гидроалюминатных структур в присутствии органических добавок характерной особенностью является стабилизация гидратов AFm и AFt фаз и замедление процессов их перекристаллизации в наиболее стабильные фазы, например,  $C_3AH_6$  и др.

При изменении температурно-влажностных условий твердения, особенно в течение длительного периода, структурные изменения, связанные, например, с дестабилизацией гидроалюминатных фаз, разуплотнением вследствие формирования вторичных кристаллогидратов различной плотности, высвобождением гидратной воды, могут являться одной из причин изменения прочности цементных систем во времени. Это и было отмечено в наших исследованиях в период твердения до 18 лет.



### 3.3.2. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня

Проблема нарастания прочности цементной дисперсной системы во времени по своей практической значимости остается в центре внимания как отечественных, так и зарубежных исследователей. Однако в публикациях по этой проблеме в основном рассматриваются ранние стадии процессов гидратационного структурообразования, что же касается поздних стадий, то, как отмечено в работе [13], существует давно сложившееся мнение, что регулирование свойств цементного камня в этот период практически невозможно, хотя в этом имеется необходимость. По Ахвердову И.Н., кинетика упрочнения цементного камня во времени описывается не плавной экспоненциальной кривой, а функцией, претерпевающей периодические разрывы, а по Сычеву М.М. [12], одной из многих причин «пилообразного» характера изменения прочности «зрелого» бетона во времени является гидролиз связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ , на долю которых приходится до 50-60 % прочности цементного камня.

В работе [14] отмечается, что фактор времени вызывает в бетоне проявление двух характерных разнонаправленных процессов: процесса нарастания прочности во времени (процесс старения бетона), определяемого физико-химическими изменениями его структуры, и процесса снижения прочности находящегося в напряженном состоянии бетона, связанного с проявлением его реологических свойств – ростом деформаций во времени, приводящим к определенным нарушениям внутренних связей в материале на микро- и макроуровнях.

Проблема нарастания и регулирования длительной прочности приобретает особый интерес в современных условиях поиска путей получения и использования в строительстве бетонов нового поколения, в том числе высокофункциональных, с очень высокими показателями прочности, однородности и низкой пористости, в основу получения которых положена новая концепция бетоноведения – получение высокоподвижной матричной фазы бетонной смеси с низким водосодержанием благодаря комплексному использованию химических и минеральных добавок, обладающих высокой реологической эффективностью. Вместе с тем, использование химических добавок, как известно, является наиболее эффективным методом управления морфологией новообразований гидратационных цементных структур, а, следовательно, и характеристикой их порового пространства.

В этой связи заслуживает внимания изучение проблемы процедурных и концентрационных аспектов введения СП С-3 в цементно-водную суспензию на формирование длительной прочности цементного камня и возможность регулирования его макросвойств на поздних стадиях гидратации цемента.

Для исследования прочности цементного камня был использован бездобавочный сульфатостойкий портландцемент вольского завода марки

400 с нормальной плотностью, равной 24 %. Из свежего портландцемента было изготовлено 9 серий образцов типа I по ГОСТ 29167 размером 4×4×16 см с В/Ц, равным 0,18; 0,20 и 0,27. Каждая серия состояла из 12 образцов. Из этого же портландцемента через год было изготовлено еще 6 серий образцов с В/Ц, равным 0,24, по 15 образцов в каждой серии. При изготовлении 13 составов использовали добавку СП С-3 в разной дозировке от массы цемента и разной процедурой введения СП в цементное тесто. Принятые в эксперименте водоцементные отношения цементной пасты соответствуют современным рекомендациям для производства бетонов нового поколения.

Выше в табл. 2.5 приведены характеристики состава и процедуры затворения водой и введения добавки СП в цементное тесто 15-и серий образцов. При этом следует отметить, что приготовление замесов всех 15-и серий составов было двухстадийным по 5 минут. На каждой стадии дозировали по 50 % от общего содержания воды затворения, а процедура дозировки СП в замес отличалась тем, что в ряде составов на первой стадии СП не дозировали, а на второй стадии его дозировали в полном объеме. На другой части сравниваемых составов, напротив, как на первой, так и на второй стадии приготовления замеса вместе с водой дозировали и СП по 50 % общего объема, что видно из данных табл. 2.5.

Формование образцов осуществляли на лабораторной виброплощадке со стандартными параметрами вибрации в течение 3...5 с. Отформованные образцы размещали над водой в закрытой гидравлической ванне. После предварительной выдержки в течение 17 часов образцы подвергали в лаборатории тепловлажностной обработке по режиму: подъем температуры 2 часа, изотермическая выдержка 8 часов при температуре 85...90 °С, естественное остывание образцов в пропарочной камере. После ТВО и распалубки все образцы взвешивали с целью контроля изменения их массы и плотности во времени в результате влагообмена с окружающей средой. Затем образцы находились в естественных лабораторных условиях, где в зависимости от сезона температура и относительная влажность изменялись соответственно в диапазоне 8...24 °С и 56...90 %.

Кинетику изменения физико-механических свойств цементного камня на образцах серий 1÷6 наблюдали в течение 18 лет, а на образцах серий 7÷15 – 9,5 лет. При этом следует отметить, что оценку контролируемых параметров во все сроки испытаний проводили в лаборатории при температуре 21-22 °С и относительной влажности 58-60 %.

В табл. 3.8 приведены значения расхода цемента, воды, суперпластификатора и коэффициента уплотнения, полученные по уплотненной цементной пасте после формования опытных образцов. Более однородное распределение диспергированного цемента в составе 2 при дозировке 1 % СП от массы цемента способствовало получению лучшего значения коэффициента уплотнения рассматриваемой серии образцов. Дозировка же СП

в количестве 0,5 и 0,25 % не оказывала заметного влияния на коэффициент уплотнения.

Т а б л и ц а 3.8

Расход компонентов на 1 м <sup>3</sup> цементной пасты	Серия образцов					
	1	2	3	4	5	6
Цемент, кг	1746	1758	1732	1708	1736	1719
Вода, л	419	422	416	410	417	413
СП С-3, кг	-	17,0	8,6	8,5	4,3	4,2
В/Ц	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Коэффициент уплотнения, $K_v$	0,977	0,984	0,970	0,960	0,972	0,963

В табл. 3.9 приведены численные значения изменения плотности и пористости цементного камня в контрольные сроки в результате естественного влагообмена с окружающей средой и высушивания опытных образцов до постоянной массы при 105 °С, а также степень его гидратации в возрасте 18 лет, которую определяли расчетным путем по неиспаряющейся, то есть химически связанной, воде с учетом того, что количество неиспаряющейся воды в полностью гидратированном цементе составляет 23 % массы цемента.

Т а б л и ц а 3.9

Серия образцов	Плотность и пористость цементного камня, соответственно, кг/м <sup>3</sup> и %					Степень гидратации цемента, %
	После ТВО	28 сут.	420 сут.	18 лет	после сушки при 105 °С	
1	2165	2081 / 8,4	2090 / 7,5	2081 / 8,4	1978 / 18,7	57,8
2	2197	2091 / 10,6	2120 / 7,7	2052 / 14,5	1954 / 24,3	44,3
3	2156	2110 / 4,6	2100 / 5,6	1991 / 16,5	1887 / 26,9	36,9
4	2126	2093 / 3,3	2091 / 3,5	1990 / 13,5	1882 / 24,4	42,2
5	2157	2120 / 3,7	2120 / 3,7	1990 / 16,7	1888 / 26,9	37,1
6	2136	2091 / 4,5	2081 / 5,5	1958 / 17,8	1857 / 27,9	33,9

Примечание: перед чертой – плотность, после черты – пористость.

Из анализа экспериментальных данных, приведенных в табл. 3.9, следует отметить, что в первые 28 суток после ТВО большую потерю влаги, 10,6 % по объему, показали образцы 2 серии, то есть цементный камень с дозировкой 1 % СП С-3. Вероятно, этот результат можно объяснить тем, что при адсорбции и возникновении двойного электрического слоя (ДЭС) в дисперсной системе СП С-3 отжимает определенное количество воды во внешнюю диффузную часть ДЭС, ослабляя тем самым ее связь с поверхностью частиц цемента. При меньших дозировках СП С-3, напротив, наблюдается меньшая потеря влаги.

В возрасте цементного камня 420 суток на образцах серий 1 и 2 зафиксировали небольшое поглощение воды из окружающей среды, тогда как в

образцах серий 3; 4 и 6 наблюдали незначительную потерю влаги, что, вероятно, обусловлено спецификой влияния СП С-3 на формирование порового пространства этих образцов. Однако в возрасте 18 лет кинетика потери влаги из образцов с дозировкой СП С-3 стала значительно превышать показания контрольного состава. В результате возникающая пористость от испарившейся воды на образцах, приготовленных с использованием СП С-3, стала превышать аналогичную характеристику контрольного состава на  $60 \div 112$  %. Дальнейшее высушивание опытных образцов до постоянной массы при температуре  $105^\circ\text{C}$  дало увеличение их пористости примерно на 10 % практически на всех сериях образцов. Вместе с тем следует отметить, что образцы серий 2÷6, приготовленные с использованием СП С-3, показали относительно контрольного состава 1 большую суммарную пористость от испарившейся влаги на  $30 \div 49$  % в данных условиях опыта.

Из анализа значений степени гидратации цемента следует отметить, что водоцементное отношение, равное 0,24, не может обеспечить 100%-ю полную гидратацию цемента. Использование СП снижает степень гидратации цемента, несмотря на то, что СП способствует диспергированию цемента и увеличению площади поверхности его зерен. В этой связи можно заметить – ничто не должно мешать гидратации цемента.

В табл. 3.10 представлены результаты оценки долговременной прочности на сжатие 15 серий образцов цементного камня в возрасте от 28 суток до 9,5 и 18 лет, а также коэффициент нарастания прочности во времени  $\beta_t$ , равный отношению фактической прочности цементного камня в возрасте  $R_t$  к прочности  $R_{28}$ . Контрольные сроки оценки прочности были приняты произвольно.

Т а б л и ц а 3.10

№ серии	Прочность на сжатие, МПа / коэффициент $\beta_t$				
	28 суток	420 суток	4,5 года	9,5 лет	18 лет
1	76,7 / 1,0	87,5/1,14	96,9/1,26	100,3/1,31	90,0/1,17
2	68,2 / 1,0	74,5/1,10	70,6/1,04	84,2/1,23	81,8/1,20
3	94,1 / 1,0	103,2/1,10	96,1/1,02	94,3/1,00	104,7/1,11
4	100,4 / 1,0	108,0/1,08	101,8/1,01	95,0/0,95	119,5/1,19
5	93,2 / 1,0	96,5/1,04	97,2/1,04	109,3/1,17	110,6/1,19
6	93,9 / 1,0	99,2/1,06	93,6/1,00	113,6/1,21	94,0/1,00
7	101,4 / 1,0	108,6/1,07	112,3/1,11	110,5/1,09	-
8	89,9 / 1,0	97,2/1,08	85,2/0,95	94,4/1,05	-
9	100,9 / 1,0	106,7/1,06	104,4/1,03	107,3/1,06	-
10	106,5 / 1,0	111,6/1,05	99,2/0,93	92,6/0,87	-
11	96,2 / 1,0	99,8/1,04	90,7/0,94	102,0/1,06	-
12	106,0 / 1,0	110,4/1,04	106,8/1,01	113,9/1,07	-
13	103,4 / 1,0	108,3/1,05	97,6/0,94	107,6/1,04	-
14	127,6 / 1,0	135,4/1,06	126,5/0,99	137,3/1,08	-
15	123,6 / 1,0	127,0/1,03	108,9/0,88	117,5/0,95	-

П р и м е ч а н и е : перед чертой – прочность на сжатие, после черты – коэффициент нарастания прочности  $\beta_t=R_t/R_{28}$ .

Анализ данных, приведенных в табл. 3.10, с учетом процедуры введения СП в цементное тесто, пористости цементного камня и степени гидратации цемента, рассмотренных выше, подтверждает мнение многих исследователей о том, что конечные механические свойства цементного камня определяются начальными стадиями его твердения. Можно отметить, что изменение прочности во времени для всех 15 серий опытных образцов носит волнообразный характер, однако продолжительность и амплитуда волны для модифицированных и немодифицированных гидратационных структур твердения цементного камня разная.

Результаты исследования развития прочности суперпластифицированного цементного камня, изготовленного с дозировкой СП С-3 в интервале от 1,0 до 0,25 % от массы цемента при постоянном значении В/Ц, как 0,24, так и 0,27, свидетельствуют о том, что прочность суперпластифицированного цементного камня может быть выше и ниже, чем у контрольного состава. Различие прочности в суперпластифицированном цементном камне может быть объяснено главным образом изменением условий протекания относительно быстрых химических реакций между цементном и водой в течение времени механического перетирания смеси, что предопределяет величины адсорбции, вязкости и дзета-потенциала в цементной дисперсной системе при изменении количественной дозировки и времени введения СП. Заслуживают внимания и образцы составов 10 и 15, которые показали значения коэффициента нарастания прочности меньше единицы как в возрасте 4,5 года, так и – 9,5 лет.

В заключение следует отметить, что проведенные опыты по изучению долговременного поведения суперпластифицированного цементного камня позволяют констатировать наличие четкой тенденции влияния СП и процедуры его введения на характер изменения долговременной прочности. Однако, это только тенденция, так как факторов влияния значительно больше, чем рассмотрено в данной работе, что свидетельствует о сложности и необходимости более детального изучения этой проблемы с учетом разработки и применения в строительной практике СП нового поколения и композиционных вяжущих веществ.

### 3.3.3. Параметры качества долговременной прочности

В предыдущем параграфе на основе собственных экспериментальных данных была рассмотрена проблема нарастания долговременной прочности гидратационной структуры цементного камня, модифицированной суперпластификатором С-3. Модифицирование цементно-водной пасты с В/Ц отношением в диапазоне от 0,18 до 0,27 осуществляли как процедурой введения, так и концентрацией СП, что соответствует современной концепции получения бетонов нового поколения повышенной прочности, в основу которой положена идея использования, прежде всего, супер- и ги-

перпластификаторов, и дисперсных минеральных добавок, позволяющих в совокупности увеличивать объем реологической матричной фазы и получать высокоподвижные бетонные смеси с низким водосодержанием, высокими показателями прочности, плотности и однородности структуры [15, 16].

Однако, распространенная в настоящее время оценка качества бетонов, в том числе, надежности, традиционными механическими характеристиками, является малоэффективной, так как эти параметры состояния при диагностике конструкционных материалов не учитывают изменения прочностных и деформационных свойств бетонов под влиянием временных процессов микротрещинообразования при нагружении [17].

Специфика этой проблемы заключается и в том, что привычные представления о влиянии параметров структуры на обычные прочностные характеристики применительно к характеристикам трещиностойкости оказываются в ряде случаев неверными. Так, в работе [18] показано, что величина критического коэффициента интенсивности напряжений для камня из цементов различной активности возрастает намного слабее, чем прочность на сжатие. Эта проблема трещиностойкости приобретает особую остроту в связи с интенсивной разработкой и практическим внедрением в строительную практику так называемых высококачественных бетонов высокой и особовысокой прочности [19], для которых оценка действительных предельных состояний структуры приобретает особую научную и практическую значимость, так как согласно концепции кинетической природы прочности разрушение является процессом, развивающимся во времени, и может произойти при разных уровнях напряжения.

Современное развитие механики разрушения позволило установить научные принципы оценки материалов и методов испытания и предложить в совокупности силовые, деформационные, энергетические и акустические критерии трещиностойкости, определяющие действительные предельные состояния их структуры по прочности и деформативности, и тем самым позволяющие прогнозировать работоспособность материала под нагрузкой.

Как известно, в процессе деформирования и разрушения различные материалы излучают упругие колебания в широком диапазоне частот и амплитуд. Совместное изучение характера изменения излучения и параметров этого явления, названного в литературе акустической эмиссией, при оценке механических критериев разрушения на опытных образцах по методике ГОСТ 29167-91, может не только дать ценные сведения о закономерностях деформирования и разрушения конструкционного материала в реальном масштабе времени, но и прогнозировать его дальнейшую работоспособность [20].

В данном параграфе представлены результаты экспериментальной оценки механических критериев разрушения и закономерностей изменения параметров акустической эмиссии от интенсивности нагружения при неравновесных механических испытаниях на трехточечный изгиб опытных

образцов типа I с начальным надрезом глубиной 13 мм, полученным при формовании образцов путем закладывания стальной пластины по методике ГОСТ 29167-91. После испытания образцов–призм размером 4x4x16 см на изгиб полученные две половинки образца соответственно испытывали на прочность при осевом сжатии. Таким образом, как механические, так и акустические критерии трещиностойкости сравниваемых серий образцов в каждый контрольный срок испытания оценивали по трем образцам-близнецам, а прочность на осевое сжатие – соответственно, на шести образцах-близнецах. Одновременная оценка механических и акустических критериев трещиностойкости, а также прочности на осевое сжатие на одних и тех же образцах в возрастном диапазоне от 28 суток до 18 лет, естественно, повышает достоверность получаемых результатов. Здесь уместно отметить, что коэффициент изменчивости прочности цементного камня на осевое сжатие в возрасте 28 суток и 18 лет для сравниваемых шести серий образцов, изготовленных при В/Ц, равном 0,24, соответственно составлял для серий: 1 – 0,05 и 0,105; 2 – 0,037 и 0,04; 3 – 0,061 и 0,039; 4 – 0,055 и 0,08; 5 – 0,031 и 0,065; 6 – 0,04 и 0,094. Полученные в опытах значения коэффициента изменчивости свойства свидетельствуют, во-первых, о достаточно высоком уровне однородности рассматриваемого свойства структуры, а во-вторых, о положительном влиянии СП С-3 на однородность прочности модифицированной структуры цементного камня рассматриваемых серий образцов, что подтверждается как численными значениями коэффициентов изменчивости, так и кинетикой его изменения в рассматриваемом диапазоне времени, несмотря на то, что коэффициенты уплотнения цементного теста образцов серий 3÷6 были незначительно, на 0,5-1,7 % ниже, чем у контрольного состава, что следует из данных табл. 3.8.

В табл. 3.11 представлены результаты оценки механических и акустических критериев разрушения опытных образцов цементного камня в возрасте от 28 суток до 18 лет с указанием численных значений коэффициента изменения контролируемых параметров в названном интервале времени.

Силовую характеристику трещиностойкости для образцов типа I при трехточечном изгибе  $R_{pu}$ , МПа, вычисляли по формуле

$$R_{pu} = \frac{3P_c^* \cdot L}{2tb^2 \cdot (1-\lambda)^2}, \quad (3.6)$$

где  $P_c^*$  – максимальная (разрушающая) нагрузка, Н;  $L$  – расстояние между опорами, м;  $t$  и  $b$  – соответственно, ширина и высота сечения, м;  $\lambda = a/b$  – относительная длина надреза.

Таблица 3.11

Параметры качества цементного камня	Показатели качества сравниваемых серий образцов в возрасте				
	28 сут	420 сут	4,5 года	9,5 лет	18 лет
1	2	3	4	5	6
Серия 1					
$R_{сж}$ , МПа	76,7 / 1	87,5 / 1,14	96,9 / 1,26	100,3 / 1,31	90 / 1,17
$R_{пу}$ , МПа	5,19 / 1	6,38 / 1,23	6,97 / 1,34	6,77 / 1,3	5,35 / 1,03
$K_{ТР}$	0,068 / 1	0,073 / 1,07	0,072 / 1,06	0,067 / 0,98	0,059 / 0,85
$K_C^*$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	0,51 / 1	0,626 / 1,23	0,7 / 1,37	0,661 / 1,3	0,525 / 1,03
$G_C$ , Дж/м <sup>2</sup>	–	85,6	–	–	115,6
$\mathcal{E}_{АЭ}$ , В <sup>2</sup> ·см <sup>-2</sup>	0,17 / 1	0,21 / 1,23	0,427 / 2,5	0,607 / 3,57	0,79 / 4,65
Серия 2					
$R_{сж}$ , МПа	68,2 / 1	74,5 / 1,1	70,6 / 1,04	84,2 / 1,23	81,8 / 1,2
$R_{пу}$ , МПа	3,88 / 1	6,69 / 1,72	6,37 / 1,63	7,35 / 1,89	6,53 / 1,68
$K_{ТР}$	0,057 / 1	0,09 / 1,58	0,09 / 1,58	0,087 / 1,53	0,08 / 1,4
$K_C^*$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	0,381 / 1	0,656 / 1,72	0,626 / 1,64	0,697 / 1,83	0,641 / 1,68
$G_C$ , Дж/м <sup>2</sup>	–	75,3	–	–	122,7
$\mathcal{E}_{АЭ}$ , В <sup>2</sup> ·см <sup>-2</sup>	0,108 / 1	0,27 / 2,5	0,308 / 2,85	0,333 / 3,08	0,39 / 3,61
Серия 3					
$R_{сж}$ , МПа	94,1 / 1	103,2 / 1,1	96,1 / 1,02	94,3 / 1	104,7 / 1,11
$R_{пу}$ , МПа	3,98 / 1	6,9 / 1,73	6,71 / 1,68	6,55 / 1,64	6,18 / 1,55
$K_{ТР}$	0,042 / 1	0,067 / 1,6	0,07 / 1,67	0,069 / 1,64	0,059 / 1,4
$K_C^*$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	0,392 / 1	0,677 / 1,73	0,658 / 1,68	0,643 / 1,64	0,606 / 1,55
$G_C$ , Дж/м <sup>2</sup>	–	94,2	–	–	159,6
$\mathcal{E}_{АЭ}$ , В <sup>2</sup> ·см <sup>-2</sup>	0,102 / 1	0,136 / 1,33	0,267 / 2,62	0,355 / 3,48	0,47 / 4,6
Серия 4					
$R_{сж}$ , МПа	100,4 / 1	108 / 1,08	101,8 / 1,01	95 / 0,95	119,5 / 1,19
$R_{пу}$ , МПа	4 / 1	7,46 / 1,86	7,2 / 1,8	6,98 / 1,74	7 / 1,75
$K_{ТР}$	0,04 / 1	0,069 / 1,72	0,071 / 1,77	0,073 / 1,82	0,059 / 1,46
$K_C^*$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	0,393 / 1	0,732 / 1,86	0,706 / 1,79	0,702 / 1,78	0,697 / 1,77
$G_C$ , Дж/м <sup>2</sup>	–	90,6	–	–	156,9
$\mathcal{E}_{АЭ}$ , В <sup>2</sup> ·см <sup>-2</sup>	0,117 / 1	0,255 / 2,18	0,416 / 3,55	0,634 / 5,42	1,006 / 8,6
Серия 5					
$R_{сж}$ , МПа	93,2 / 1	96,5 / 1,04	97,2 / 1,04	109,3 / 1,17	110,6 / 1,19
$R_{пу}$ , МПа	5,19 / 1	6,07 / 1,17	6,05 / 1,16	6,24 / 1,2	6,56 / 1,26
$K_{ТР}$	0,056 / 1	0,063 / 1,12	0,062 / 1,11	0,057 / 1,02	0,059 / 1,06
$K_C^*$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	0,51 / 1	0,6 / 1,18	0,594 / 1,17	0,612 / 1,2	0,644 / 1,26
$G_C$ , Дж/м <sup>2</sup>	–	70,5	–	–	157,2
$\mathcal{E}_{АЭ}$ , В <sup>2</sup> ·см <sup>-2</sup>	0,171 / 1	0,188 / 1,1	0,27 / 1,58	0,372 / 2,17	0,47 / 2,75
Серия 6					
$R_{сж}$ , МПа	93,9 / 1	99,2 / 1,06	93,6 / 1	113,6 / 1,21	94 / 1
$R_{пу}$ , МПа	4,88 / 1	6,56 / 1,34	6,36 / 1,3	6,32 / 1,29	6,32 / 1,3
$K_{ТР}$	0,052 / 1	0,066 / 1,27	0,068 / 1,31	0,056 / 1,08	0,067 / 1,29
$K_C^*$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	0,479 / 1	0,644 / 1,34	0,624 / 1,3	0,636 / 1,33	0,621 / 1,3
$G_C$ , Дж/м <sup>2</sup>	–	92,7	–	–	122,3
$\mathcal{E}_{АЭ}$ , В <sup>2</sup> ·см <sup>-2</sup>	0,121 / 1	0,162 / 1,34	0,252 / 2,08	0,359 / 2,97	0,431 / 3,56

Пр и м е ч а н и е : перед чертой – численные значения свойств; после черты – коэффициент нарастания свойства относительно 28-суточного возраста.



Коэффициент трещиностойкости:

$$K_{\text{ТР}} = R_{\text{ри}} / R_{\text{сж}} ,$$

где  $R_{\text{сж}}$  – прочность при сжатии.

Условный критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_C^*$ , МПа·м<sup>0,5</sup>, вычисляли по зависимости (9) ГОСТ 29167-91. Энергетические характеристики трещиностойкости  $G_C$ , Дж/м<sup>2</sup>, определяли по формуле

$$G_C = A_C / F ,$$

где  $A_C$  – полная работа разрушения, Дж;  $F$  – площадь разрушения, м<sup>2</sup>.

В свою очередь,

$$A_C = P_C * \cdot f ,$$

где  $f$  – прогиб образца, м.

Энергию акустической эмиссии  $\mathcal{E}_{\text{АЭ}}$ , как критерий трещиностойкости образцов, В<sup>2</sup>·см<sup>-2</sup>, определяли по [20] путем отношения зафиксированной акустико-эмиссионным устройством  $\mathcal{E}_{\text{АЭ}}$ , В<sup>2</sup>, при нагружении образца до разрушения, к поверхности его разрушения, см<sup>2</sup>.

Анализ характера влияния концентрации и процедуры введения СП С-3 [21, 22] на закономерности изменения коэффициентов нарастания контролируемых критериев трещиностойкости во времени относительно 28-суточного возраста достаточно наглядно свидетельствует, во-первых, о том, что изменение параметров критериев трещиностойкости во времени носит также волнообразный характер, как и изменение прочности при осевом сжатии [21], а, во-вторых, о том, что модифицированные структуры образцов цементного камня серий 2÷6 относительно контрольного состава серии 1 показывают, в основном, заметно лучшие показатели не только коэффициентов нарастания сравниваемых критериев качества, но и абсолютных значений критериев по трещиностойкости вплоть до 18-летнего возраста. По оптимальным показателям качества следует отметить цементный камень образцов серии 4, изготовленных при расходе СП С-3 в количестве 0,5 % от массы цемента, который вводили в цементную пасту со второй половиной воды затворения после предварительного пятиминутного ее перетирания с одной второй частью воды затворения [21]. Однако в возрасте 28 суток численные значения критериев  $R_{\text{ри}}$ ,  $K_{\text{ТР}}$  и  $K_C^*$  цементного камня с СП С-3, то есть образцы серий 2÷6, показали более низкие значения относительно контрольного состава, особенно на образцах серий 2-4 с расходом СП С-3 в количестве 1 и 0,5 % от массы цемента. Вместе с тем, прочность на осевое сжатие образцов этих серий, за исключение образцов серии 2, на 20-30 % превышала прочность образцов контрольного состава в этом возрасте. Полученные данные по формированию начальной и длительной прочности и критериев трещиностойкости позволяют го-

ворить о том, что в основе синтеза этих механических свойств, отражающих разное напряженное состояние материала при оценке этих критериев качества, лежат разные механизмы, протекание которых во времени может, в определенной мере, контролироваться химико-технологическим воздействием на основные элементарные процессы адсорбции, растворения, гидратации и структурообразования в самом начале приготовления цементной дисперсной системы, то есть, другими словами, на начальном этапе смешивания ничто не должно мешать взаимодействию минералов цемента с водой, и это должно являться основополагающим технологическим принципом модифицирования гидратационной структуры цементной дисперсной системы современными суперпластификаторами [23]. Из анализа численных значений коэффициента нарастания энергии акустической эмиссии  $\mathcal{E}_{AE}$  следует, что на всех составах с увеличением возраста цементного камня она возрастает, что находится в полном соответствии с положением [24] о том, что упрочнение структуры во времени результируется как переход части адгезионных контактов электромагнитной и электростатической природы в кристаллизационные связи валентной природы, разрушение которых, естественно, характеризуется высвобождением большей упругой энергии, генерируемой в акустические сигналы.

На рис. 3.11 представлены экспериментальные результаты оценки коэффициентов качества – критериев долговременной трещиностойкости модифицированных гидратационных структур цементного камня серий 2÷6 относительно контрольного немодифицированного состава серии 1 от логарифма его возраста. Цифры у графических зависимостей (рис. 3.11) соответствуют рассматриваемым сериям образцов.

Анализ расположения относительных численных значений механических критериев трещиностойкости  $K_C^*$ ,  $R_{ри}$  и  $K_{ТР}$  модифицированных и немодифицированных структур цементного камня, приведенных на графических зависимостях рис. 3.11, позволяет сформулировать ряд выводов о влиянии процедурного и концентрационного факторов при приготовлении цементной пасты на формирование критериев  $K_C^*$ ,  $R_{ри}$  и  $K_{ТР}$  во временном интервале от 28 суток до 18 лет.

Во-первых, следует отметить, что в возрасте 28 суток после тепло-влажностной обработки (ТВО) названные критерии трещиностойкости модифицированных структур оказались заметно ниже контрольного состава серии 1, что находится в полном согласии со сформулированным выше основополагающим технологическим принципом модифицирования цементной пасты.

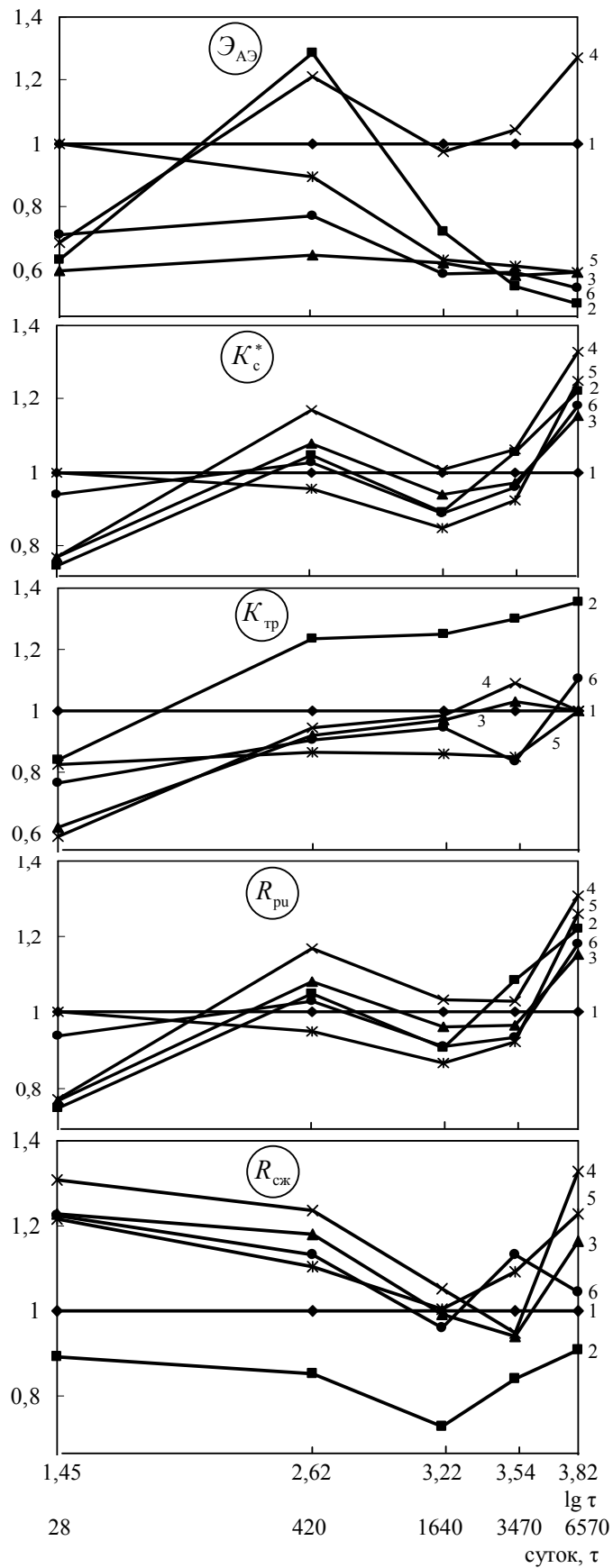


Рис. 3.11. Зависимости коэффициентов качества критериев долговременной трещиностойкости модифицированных структур цементного камня серий (2÷6) относительно контрольного состава серии 1 от логарифма его возраста

В возрасте от 28 суток до 420 суток отмечено достаточно интенсивное нарастание критериев  $K_C^*$  и  $R_{\text{ри}}$  с заметным превышением относительно контрольного состава за исключением образцов серии 5. Вместе с тем, критерий  $K_{\text{ТР}}$  показал, за исключением образцов серии 2, более низкие значения относительно контрольного состава, что находится в полном соответствии с характером нарастания критерия  $R_{\text{сж}}$ .

В интервале времени от 420 суток до 4,5 лет было зафиксировано симбатное уменьшение численных значений критериев  $K_C^*$ ,  $R_{\text{ри}}$  и прочности на сжатие  $R_{\text{сж}}$ , а критерий  $K_{\text{ТР}}$  в этот период времени показал тенденцию небольшого роста. В возрасте 4,5 года практически все образцы цементного камня с модифицированной структурой показали численные значения коэффициентов качества  $K_C^*$  и  $R_{\text{ри}}$  меньше, чем у контрольного состава, то есть меньше единицы. Однако, в дальнейшем с увеличением возраста цементного камня с добавкой суперпластификатора до 9,5 ... 18 лет отмечается четкая тенденция улучшения критериев трещиностойкости  $K_C^*$  и  $R_{\text{ри}}$  на 15...32 % относительно контрольного состава серии 1. Причем, как следует из графических зависимостей рис. 3.11, то есть, исходя из угла наклона логарифмических отрезков, более интенсивный рост критериев  $K_C^*$  и  $R_{\text{ри}}$  наблюдали в возрастном диапазоне от 9,5 до 18 лет. Следует также отметить, что характер изменения коэффициентов критерия по прочности на сжатие  $R_{\text{сж}}$  относительно контрольного состава серии 1 имеет более сложную зависимость, как это видно из графиков рис. 3.11.

Таким образом, проведенные исследования показали, что нарастание как долговременной прочности на осевое сжатие, так и механических критериев трещиностойкости модифицированных и немодифицированных структур цементного камня в рассматриваемом диапазоне времени имеет волнообразный (колебательный) процесс, параметры которого можно в определенной мере регулировать процедурой введения и концентрацией пластифицирующей добавки, памятуя о том, что условия, при которых начинаются элементарные процессы гидратации на начальном этапе, оказывают большее влияние на структуру, чем дальнейшее ее изменение, что имеет большое практическое значение при проектировании конструкционной прочности цементных дисперсных систем нового поколения.

#### 3.3.4. Трещиностойкость и идентификация процесса разрушения структуры цементного камня

Одной из важнейших характеристик прочности цементного камня является трещиностойкость, или вязкость разрушения, под которой понимают группу параметров надежности, характеризующих способность материала тормозить развитие трещины, а в качестве меры этого свойства

современная механика материалов предлагает величину, называемую энергией разрушения [25].

Изучение этого параметра прочности привлекает внимание исследователей своей фундаментальностью, практической важностью и возможностью разработки в рамках механики разрушения подходов, которые позволяли бы указать технологам оптимальные пути создания конструкционных бетонов нового поколения и реализации основной идеи разработки композиционных строительных материалов, заключающейся в соединении высокой прочности с хорошей вязкостью разрушения.

В выявлении закономерностей микро- и макроразрушений в нагруженном материале значительная роль принадлежит методам и средствам их оценки. Если в качестве параметров состояния материала выбрать параметры дефектов его структуры, то на основе концепций кинетической природы прочности и технической диагностики для оценки параметров дефектов структуры материала необходимо в качестве диагностических сигналов выбрать характеристики тех физических процессов, которые сопровождают развитие дефектов. Такими процессами могут быть процессы излучения или эмиссии волн напряжений (ЭВН), обусловленные возникновением и развитием дефектов структуры материала [26]. Эффект излучения акустических (упругих) волн различными твердыми телами, подвергаемыми механическому нагружению, проявляется в виде случайно распределенных сигналов в виде ультразвуковых (УЗ) импульсов относительно малой и большой амплитуды.

Измерение параметров указанных импульсов позволяет не только обнаруживать развитие дефектов и оценивать механическое поведение и параметры предельного состояния структуры, но и выявлять параметры материала, определяющие его трещиностойкость, которые необходимо учитывать при разработке и получении композиционных дисперсных систем с повышенной вязкостью разрушения.

С использованием метода акустической эмиссии приведена идентификация процесса разрушения наиболее характерных по составу и модификации структур сравниваемых серий опытных образцов по экспериментально полученным параметрам изменения генерируемых излучений АЭ по амплитуде и частоте от интенсивности нагружения, позволяющая достаточно четко прогнозировать работоспособность материала и оценивать предельные состояния дисперсно-кристаллитной наноструктуры цементного камня на кривой нагружения, так как это излучение импульсов АЭ отражает развитие процессов деформирования и разрушения на разных масштабных уровнях цементного композита и разную природу процессов генерируемых сигналов АЭ, в основе которых лежат различные физические явления: пластические деформации (движение дислокаций и деформации кристаллических решеток, скольжение границ зерен), фазовые переходы, характеризующиеся УЗ-импульсами АЭ относительно малой

амплитуды  $A_1$ , а возникновение и развитие дефектов структуры материала излучают сигналы АЭ относительно большей амплитуды  $A_2$ . Достоинством метода АЭ является то, что он обеспечивает регистрацию контрольных параметров развития дефектов в реальном времени при соблюдении одинаковых условий при проведении опытов.

При этом следует отметить, что в контрольные сроки испытания, т.е. в 28, 420 суток и 18 лет технические возможности акустико-эмиссионного устройства (АЭУ) оставались одинаковыми. В качестве чувствительного элемента сигналов АЭ применяли пьезокерамические преобразователи (ПП) типа цирконат-титонат свинца марки ЦТС-19, чувствительность по входу предусилителя АЭУ в полосе  $\Delta f = 100$  кГц составляла 2-5 мкВ, а глубина регулировки усилительного тракта – 40 дБ. Система обработки сигналов ПП акустико-эмиссионным устройством обеспечивает счет числа УЗ-импульсов. В опытах регистрировали амплитуды импульсов АЭ на двух уровнях  $A_1$  и  $A_2$ : первый уровень – в диапазоне 0,05-0,50 В; второй уровень – выше 0,50 В. Нагружение образцов типа I по ГОСТ 29167 производили ступенями в 0,1 ожидаемой прочности на изгиб. На каждой ступени нагружения образцы выдерживали в течение 1 минуты до прекращения АЭ. Скорость движения подвижного захвата испытательной машины FM-1000 во всех опытах была одинаковой и составляла  $166 \cdot 10^{-7}$  м/с. Так как микропористость гелевого пространства цементного камня чувствительна к изменению влажности окружающей среды, то для исключения фактора влажностного состояния дисперсно-кристаллитной структуры цементного камня на изучаемые свойства все испытания образцов в контрольные сроки проводили при температуре  $(20 \pm 2)$  °С и относительной влажности лабораторной среды 60-65 %.

На рис. 3.12...3.15 представлена кинетика развития сигналов АЭ  $N_1$  и  $N_2$  с дискриминационными амплитудами, соответственно  $A_1$  и  $A_2$ , и соотношение количества УЗ-импульсов  $N_1/N_2$  малых и больших амплитуд на кривой нагружения образцов для наиболее характерных составов цементного камня серий 1-4, по которым проводили идентификацию процесса разрушения в реальном масштабе времени.

Из анализа зависимостей, представленных на рис. 3.12...3.15, прежде всего, следует отметить, что при прочих равных условиях регистрации параметров АЭ интенсивность сигналов АЭ от уровня нагружения опытных образцов цементного камня сравниваемых серий в возрасте 28 суток значительно ниже, чем интенсивность в возрасте 420 суток, и, тем более, в возрасте 18 лет.

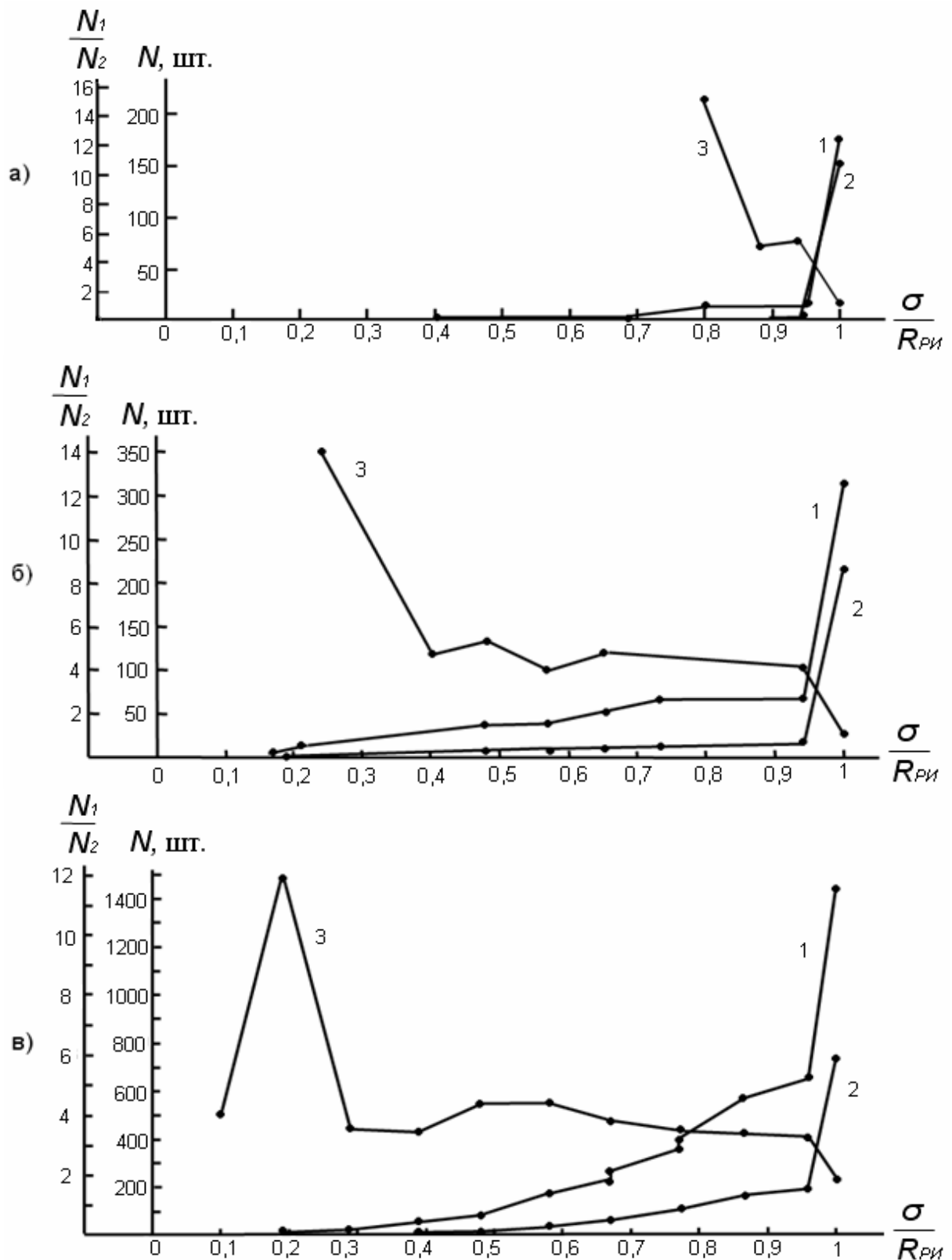


Рис. 3.12. Зависимость количества ( $N_1$  и  $N_2$ ) сигналов АЭ соответственно с амплитудами  $A_1$  и  $A_2$  и отношения  $N_1/N_2$  – от интенсивности нагружения образцов серии 1:  
 1 – амплитуда сигнала АЭ  $A_1=0,05-0,50$  В; 2 – амплитуда сигнала АЭ  $A_2>0,50$  В;  
 3 – отношение количества ( $N_1$  и  $N_2$ ) сигналов АЭ;  
 а) возраст цементного камня 28 суток; б) то же – 420 суток; в) то же – 18 лет

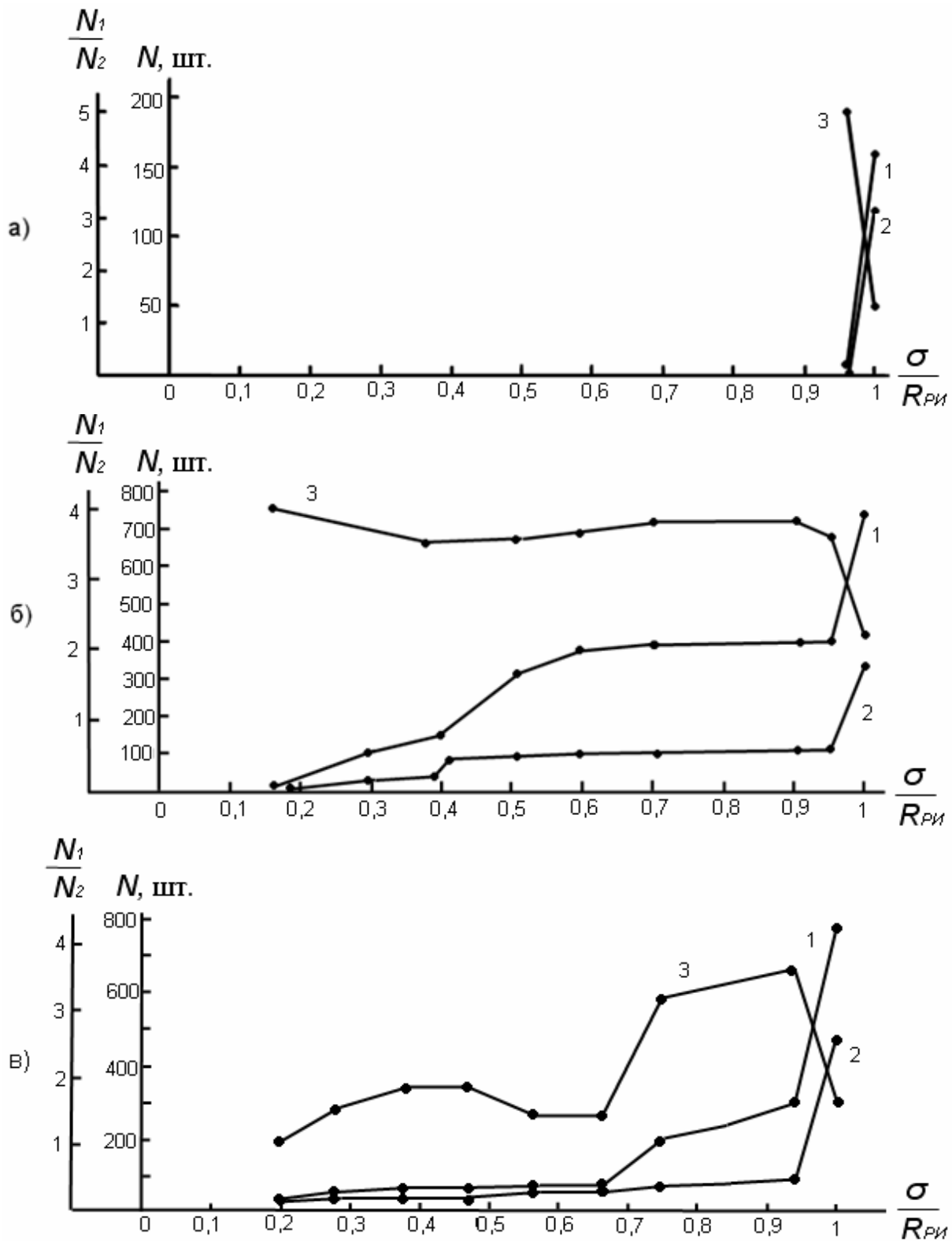


Рис. 3.13. Зависимость количества ( $N_1$  и  $N_2$ ) сигналов АЭ соответственно с амплитудами  $A_1$  и  $A_2$  и отношения  $N_1/N_2$  – от интенсивности нагружения образцов серии 2:  
 1 – амплитуда сигнала АЭ  $A_1=0,05-0,50 \text{ В}$ ; 2 – амплитуда сигнала АЭ  $A_2>0,50 \text{ В}$ ;  
 3 – отношение количества ( $N_1$  и  $N_2$ ) сигналов АЭ;  
 а) возраст цементного камня 28 суток; б) то же – 420 суток; в) то же – 18 лет



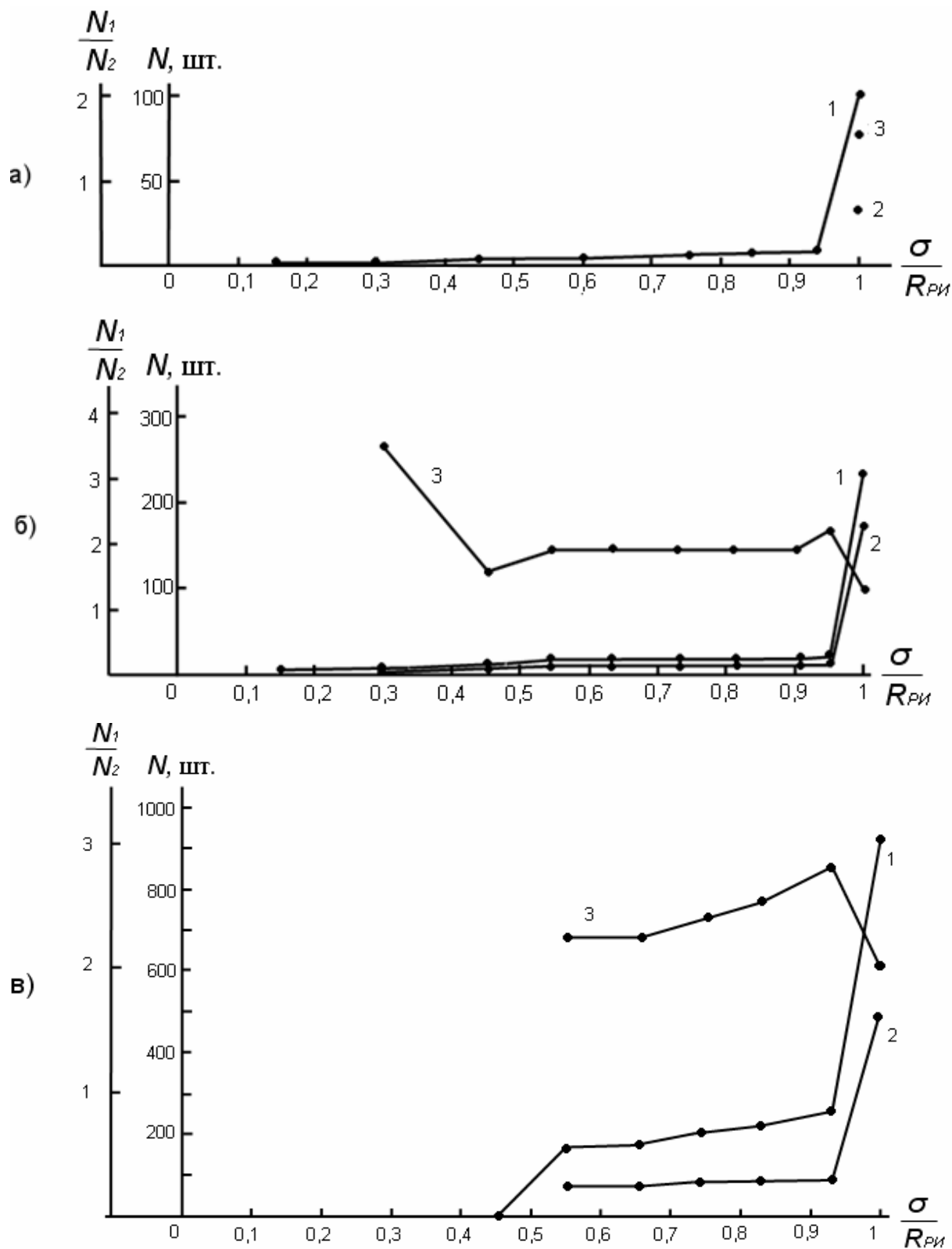


Рис. 3.14. Зависимость количества ( $N_1$  и  $N_2$ ) сигналов АЭ соответственно с амплитудами  $A_1$  и  $A_2$  и отношения  $N_1/N_2$  – от интенсивности нагружения образцов серии 3:  
 1 – амплитуда сигнала АЭ  $A_1=0,05-0,50$  В; 2 – амплитуда сигнала АЭ  $A_2>0,50$  В;  
 3 – отношение количества ( $N_1$  и  $N_2$ ) сигналов АЭ;  
 а) возраст цементного камня 28 суток; б) то же – 420 суток; в) то же – 18 лет

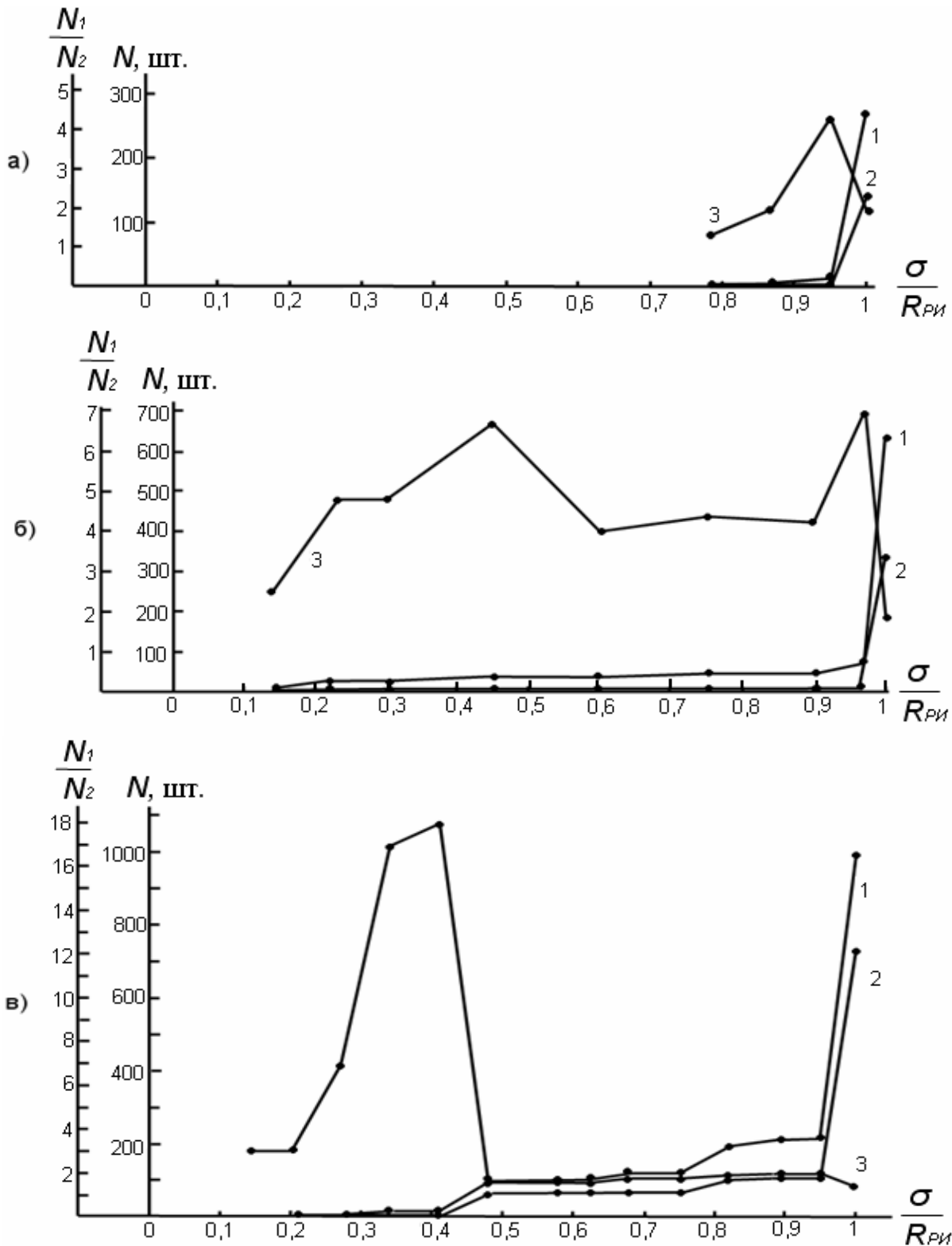


Рис. 3.15. Зависимость количества ( $N_1$  и  $N_2$ ) сигналов АЭ соответственно с амплитудами  $A_1$  и  $A_2$  и отношения  $N_1/N_2$  – от интенсивности нагружения образцов серии 4:  
 1 – амплитуда сигнала АЭ  $A_1=0,05-0,50$  В; 2 – амплитуда сигнала АЭ  $A_2>0,50$  В;  
 3 – отношение количества ( $N_1$  и  $N_2$ ) сигналов АЭ;  
 а) возраст цементного камня 28 суток; б) то же – 420 суток; в) то же – 18 лет

Так, первые сигналы АЭ с амплитудой  $A_1$  на диаграммах нагружения образцов серии №1...№4 были зарегистрированы, соответственно, при уровнях нагружения 0,4; 0,96; 0,15 и  $0,78 \cdot R_{\text{ри}}$ , а сигналы АЭ с амплитудой  $A_2$  – соответственно, при уровнях нагружения 0,8; 0,96; 0,94 и  $0,78 \cdot R_{\text{ри}}$ . При этом количество УЗ-импульсов АЭ  $N_1$  и  $N_2$  с амплитудой  $A_1$  и  $A_2$  при предельном уровне нагружения  $0,95-0,96 \cdot R_{\text{ри}}$  составляло, соответственно, 17 и 3; 5 и 1; 10 и 2; 13 и 3, что соответствует отношению  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$ , как 5,6; 5; 5 и 4,3. При полном разрушении этих образцов было зарегистрировано УЗ-импульсов с амплитудой  $A_1$  и  $A_2$ , соответственно, 180 и 155; 160 и 120; 101 и 65; 271 и 143, что соответствует отношению  $N_1(A_1)/N_2(A_2) = 1,2; 1,33; 1,55$  и 1,9.

Сравнивая зависимости изменения генерируемых УЗ-импульсов АЭ от интенсивности нагружения образцов серии №1...№4 в возрасте цементного камня 28 суток, отличающихся друг от друга технологической процедурой дозирования СП С-3 и его концентрацией, что нашло отражение, прежде всего, в значениях прочности  $R_{\text{ри}}$  этих составов, которая, соответственно, составляла 5,19; 3,88; 3,98 и 4,0 МПа, следует отметить как качественное, так и количественное различие изменения анализируемых зависимостей, что, на наш взгляд, отражает влияние особенности химико-технологической процедуры модификации дисперсно-кристаллитной наноструктуры цементного камня как на механизм разрушения структуры под нагрузкой, так и на значения прочности  $R_{\text{ри}}$  и  $R_{\text{сж}}$  [21]. Вместе с тем, следует отметить, что незначительное излучение УЗ-импульсов вплоть до уровня нагружения  $0,95-0,96 R_{\text{ри}}$  обусловлено наличием достаточного количества адгезионных контактов электромагнитной и электростатической природы в наноструктуре цементного камня 28-суточного возраста, что особенно характерно для образцов цементного камня серии №2 с дозировкой СП С-3 в количестве 1 % от массы цемента. На наш взгляд, акустический параметр отношения  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$  может быть использован для идентификации процесса разрушения образцов цементного камня на диаграмме нагружения с учетом различных физических явлений, лежащих в основе процессов генерируемых сигналов АЭ с амплитудой  $A_1$  и  $A_2$  и отражающих в общем случае вклад пластической и хрупкой составляющей в суммарный процесс разрушения.

Анализ зависимостей изменения генерируемых сигналов АЭ от интенсивности нагружения для образцов цементного камня в возрасте 420 суток, когда упрочнение наноструктуры во времени результируется как переход части адгезионных контактов электромагнитной и электростатической природы в кристаллизационные связи валентной природы [24], с одной

стороны, приводит к заметному повышению прочности  $R_{\text{ри}}$  до значений 6,38; 6,69; 6,9 и 7,5 МПа, соответственно, для серий образцов №1...№4, а с другой, свидетельствует о принципиально ином качественном и количественном характере изменения генерируемых УЗ-импульсов АЭ образцами сравниваемых серий.

Так, первые сигналы АЭ как с амплитудой  $A_1$ , так и с амплитудой  $A_2$ , были зарегистрированы на всех образцах сравниваемых серий на самых начальных уровнях нагружения, то есть на уровнях 0,14-0,16  $R_{\text{ри}}$ . Дальнейшее нагружение образцов, как это видно из графических зависимостей рис. 3.12...3.15, характеризуется достаточно интенсивным излучением УЗ-импульсов АЭ относительно образцов цементного камня 28-суточного возраста. При этом наибольшую интенсивность сигналов АЭ показали образцы серии №2, что коррелирует с параметром модифицирования структуры цементного камня и приростом его прочности в возрасте 420 суток.

Зависимости  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$  для образцов этого возраста достаточно наглядно отражают колебания этого отношения и стохастический характер амплитудно-энергетического распределения УЗ-импульсов АЭ на кривой нагружения опытных образцов. Стохастичность АЭ на этапах нагружения обусловлена неравновесными фазовыми переходами, которые с позиций синергетики [22] позволяют обосновать как наличие дискретных уровней энергии на единицу длины развития дефекта структуры, так и смену микромеханизма разрушения в точке бифуркации, при достижении которой скачкообразно изменяются свойства из-за самоорганизации процесса.

При предельном уровне нагружения 0,94-0,97  $R_{\text{ри}}$  образцов 420-суточного возраста серии №1...№4 было зарегистрировано УЗ-импульсов АЭ с амплитудами  $A_1$  и  $A_2$ , соответственно, 67 и 16; 396 и 111; 22 и 10; 77 и 11, что соответствует отношению  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$ , как 4,2; 3,6; 2,2 и 7,0. При полном разрушении этих образцов было зарегистрировано УЗ-импульсов с  $A_1$  и  $A_2$ , соответственно, 317 и 218; 741 и 341; 236 и 175; 638 и 333, что соответствует отношений  $N_1(A_1)/N_2(A_2) - 1,45; 2,2; 1,3$  и 1,9.

Прежде чем провести анализ зависимостей изменения генерируемых УЗ-импульсов АЭ от интенсивности нагружения для образцов цементного камня 18-летнего возраста, следует отметить, что в этом возрасте в структуре цементного камня проявились в полной мере как собственные деформации и собственные напряжения, так и формирование конденсационно-кристаллизационной структуры, в результате чего прочность  $R_{\text{ри}}$  сравниваемых серий образцов стала составлять, соответственно, 5,35; 6,53; 6,2 и 7,0 МПа, то есть произошло снижение  $R_{\text{ри}}$  относительно возраста 420 суток на 16; 2; 10 и 7 %, соответственно, для серий №1...№4, что снова

находится в полном согласии с влиянием принятой технологии модифицирования и структурообразования цементного камня.

Однако, несмотря на снижение  $R_{\text{ри}}$ , следует подчеркнуть, что интенсивность излучения этими образцами УЗ-импульсов АЭ как с амплитудой  $A_1$ , так и с амплитудой  $A_2$ , стала еще больше, что, вероятно, обусловлено развитием дефектов структуры от собственных напряжений, являющихся дополнительными источниками генерирования сигналов АЭ. Характер же изменения зависимостей излучения ультразвуковых импульсов на диаграмме нагружения образцов 18-летнего возраста в принципе остается таким же, как и в возрасте образцов 420 суток. При этом акустический параметр отношения  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$  сравниваемых серий образцов в возрасте 18 лет при предельном напряжении, равном  $0,93-0,97 R_{\text{ри}}$ , составлял, соответственно, 3,3; 3,6; 2,82 и 1,93, а при полном разрушении составлял, соответственно, 1,9; 1,7; 2,0 и 1,35 для образцов серий №1...№4.

Сравнивая результаты исследования по изучению характера изменения излучения УЗ-импульсов АЭ и его параметрам – от интенсивности нагружения во временном диапазоне от 28 суток до 18 лет, следует отметить, что информацию, полученную по методу акустической эмиссии, можно положить в основу идентификации процесса разрушения цементного композита под нагрузкой с достаточно четкой идентификацией пластической и хрупкой составляющей процесса по численным значениям акустического параметра  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$  на кривой нагружения, значения которого достаточно четко отражают влияние процедуры введения С-3 на формирование дисперсно-кристаллитной наноструктуры цементного камня и ее механическое поведение под нагрузкой.

Таким образом, контролируя характер изменения излучения УЗ-импульсов АЭ, параметры сигналов АЭ по амплитуде и параметр отношения  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$ , можно не только судить о прочностных свойствах материала в реальном масштабе времени, но и прогнозировать предельное состояние структуры или установить связь между уровнем напряжения и сопротивлением материала стабильному и нестабильному развитию микротрещин разрушения. Такой контроль приближает исследователя к пониманию самого процесса разрушения и выявлению параметров материала, определяющих его трещиностойкость, и на этой основе позволяет осуществлять рациональную оптимизацию структуры и технологии создания цементных композитов нового поколения с определенными свойствами, заранее заданными в некоторых пределах.

### 3.4. Прочность, деформативность и структурные изменения цементного камня в процессе нагружения

Для изучения деформативных свойств и прочности цементного камня при осевом сжатии был использован себряковский бездобавочный портландцемент активностью 41,5 МПа нормальной густоты, равной 0,26. Минералогический состав цемента в %:  $C_3S$  – 56;  $C_2S$  – 19;  $C_3A$  – 13;  $C_4AF$  – 12. Начало схватывания – 3 ч, конец схватывания 4 ч 20 мин.

Характеристики цементов были определены в соответствии с требованиями ГОСТ 310.1-76 – 310.3-76 и ГОСТ 310.4-81.

Было изготовлено и испытано две серии образцов из цементного камня с В/Ц отношением, равным 0,25 и 0,31 [27]. Каждая серия образцов состояли из 12-и балочек, размером 40×40×160 мм. Приготовление смесей и изготовление образцов балочек производили по методике ГОСТ 310.4-81.

После суточного хранения в формах над водой образцы распалубливали и помещали на 27 сут в ванну с водой при температуре 20...22 °С. Затем образцы в течение 30 сут хранили в естественных лабораторных условиях.

Механические испытания образцов на осевое сжатие проводили в возрасте 60-65 суток с помощью пресса УММ-50. Для замера деформаций использовали измеритель АИД-1М.

При напряженном состоянии осевого сжатия измеряли продольные и поперечные деформации образцов. Для этого на каждой грани призмы в средней части ее высоты наклеивали крестом 50- и 30-миллиметровые тензодатчики соответственно в продольном и поперечном направлениях.

Определение структурных, деформационных и прочностных характеристик опытных образцов при кратковременном нагружении производили в соответствии с рекомендациями [28].

На основании обработки тензометрических измерений определяли значения предельной сжимаемости ( $\epsilon_1$ ), предельной поперечной растяжимости ( $\epsilon_2$ ); коэффициента поперечной деформации ( $\nu$ ), объемного относительного изменения цементного камня при осевом сжатии ( $\theta$ ), приращения объема ( $\Delta\theta$ ) и по ним оценивали границу появления разуплотнений структуры цементного камня и развития микротрещин.

На рис. 3.14 приведены экспериментальные кривые продольной и поперечной деформации цементного камня при осевом сжатии. Средняя призмная прочность цементного камня с В/Ц=0,25 составляла 129 МПа, а цементного камня с В/Ц=0,31–105 МПа. Как следует из данных, приведенных на рис. 3.14, предельная сжимаемость и предельная растяжимость цементного камня увеличивались с увеличением В/Ц от 0,25 до 0,31. Причем увеличение деформативности составляло, соответственно, около 9 и 29,5 %, то есть повышение В/Ц отношения в рассматриваемом диапазоне существенно увеличивает поперечную растяжимость цементного камня.

Определение работы разрушения образцов сравниваемых серий по формуле

$$A = 1/2 \cdot \sigma \cdot \varepsilon \quad (3.7)$$

показало, что для образцов цементного камня с В/Ц равным 0,25 и 0,31, она составляла соответственно 379 и 337 кДж/м<sup>3</sup>.

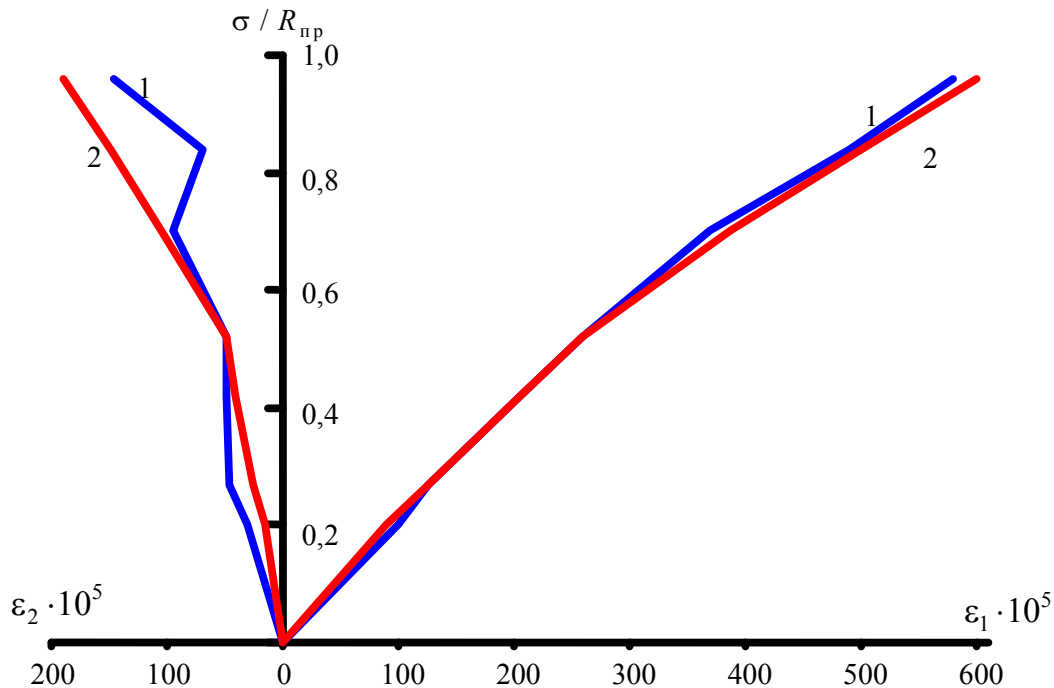


Рис. 3.14. Кривые продольных ( $\varepsilon_1$ ) и поперечных ( $\varepsilon_2$ ) деформаций цементного камня при осевом сжатии:  
1 и 1' – при В/Ц=0,25; 2 и 2' – при В/Ц=0,31

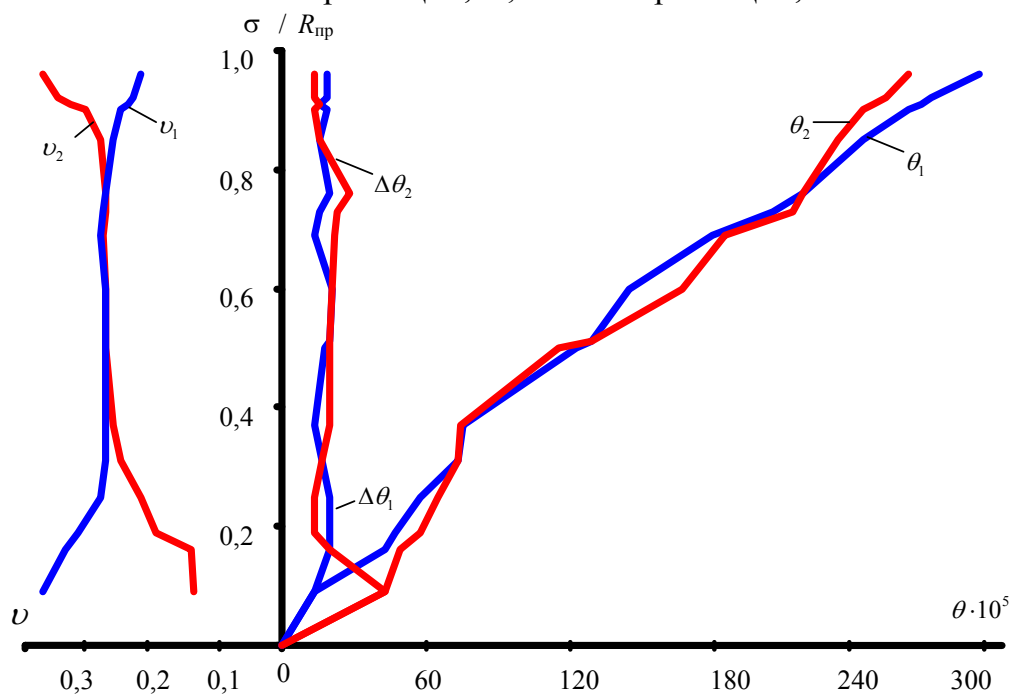


Рис. 3.15. Кривые изменения внешнего объема образца ( $\theta$ ), приращения объема ( $\Delta\theta$ ) и коэффициента поперечной деформации ( $\nu$ ) цементного камня при одноосном сжатии на разных ступенях нагружения:  
индекс 1 соответствует В/Ц=0,25; индекс 2 соответствует В/Ц=0,31

На рис. 3.15 показан характер изменения коэффициента поперечной деформации  $\nu$ , внешнего объема  $\theta$  и приращения объема  $\Delta\theta$  образцов от интенсивности напряжения одноосного сжатия. Уровень расположения параметрических точек  $R_T^0$  и  $R_T^y$ , по Бергу, на кривой нагружения определить невозможно. Это свидетельствует о том, что структура цементного камня практически до уровня нагружения  $0,95-0,96 R_{np}$  претерпевает только объемное уплотнение. Причем численные значения показателей  $\nu$  и  $\theta$  сравниваемых серий образцов определяют большее уплотнение структуры цементного камня с  $B/C=0,25$ , что коррелирует с приведенными выше значениями работы разрушения образцов при осевом сжатии и более хрупким характером разрушения цементного камня с  $B/C=0,25$ .

Таким образом, изменение структуры цементного камня за счет изменения  $B/C$  отношения в диапазоне от 0,25 до 0,31, что, как правило, соответствует истинному значению  $B/C$  в легких и тяжелых бетонах, приводит к значительному изменению исследуемых параметров. Так, увеличение  $B/C$  отношения цементного теста от 0,25 до 0,31 приводило, с одной стороны, к уменьшению прочности на осевое сжатие цементного камня со 129 до 105 МПа и уменьшению модуля упругости с 24400 до 21300 МПа, т.е. в процентах соответственно на 19 и 13 %, а с другой стороны – к увеличению сжимаемости и поперечной растяжимости при  $0,94-0,95 R_{np}$  соответственно с 5,82 до 6,24 и с 1,5 до 1,84 мм/м, при этом коэффициент Пуассона для сравниваемых составов цементного камня был практически одинаковым и составил 0,22 – 0,25. Анализ характеристик процессов трещинообразования цементного камня показал, что на всем диапазоне нагружения он не проявляет характерных признаков возникновения и развития микротрещин в его структуре, что согласуется с данными [29]. Разрушение образцов при осевом сжатии хрупкое, причем образцы разрушаются на мелкие кусочки, а сам процесс разрушения на заключительной стадии сопровождается сильным звуковым эффектом. С энергетической точки зрения, подобный характер разрушения можно объяснить тем, что работа деформации образца практически полностью преобразуется в потенциальную упругую энергию деформации.

Механические испытания образцов на растяжение при изгибе производили с помощью испытательной машины МИИ-100. При каждом виде напряженного состояния было испытано по шесть образцов каждой серии. При изгибе также тензометрическим методом контролировали деформации балочек в растянутой зоне. Для этого в средней части пролета балочек наклеивали 50-и миллиметровые тензорезисторы.

На рис. 3.16 приведены результаты опытов по оценке предельной деформативности растянутой зоны образцов при трехточечном изгибе. Образцы цементного камня с  $B/C=0,31$  показали увеличение предельной растяжимости при изгибе примерно на 62 %. Средние значения предела



прочности на растяжение при изгибе составляли для цементного камня с В/Ц=0,25 и 0,31 соответственно 3,15 и 3,1 МПа.

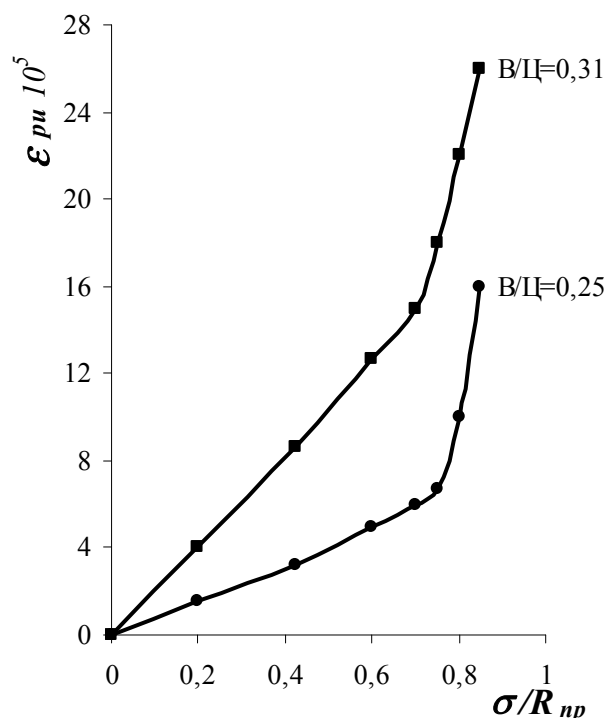


Рис. 3.16 Деформативность растянутой зоны цементного камня при трехточечном изгибе образца

Как известно, величина предельной деформации, в частности, предельной растяжимости, является важнейшей характеристикой в обеспечении трещиностойкости конструкционных материалов. Проведенные исследования подтверждают это положение и согласуются с данными о том, что предельные деформации не могут быть однозначно связаны с прочностью материала.

### 3.5. Влияние минеральных наполнителей на механическое поведение цементных систем

В последние годы как в нашей стране, так и за рубежом рядом исследователей показано, что использование в цементных композициях некоторых минеральных добавок повышенной дисперсности позволяет достигать экономии цементного клинкера, улучшать физико-механические и строительно-технологические свойства цементных бетонов.

В публикациях по этому вопросу [30...33] даются разные точки зрения на механизм влияния тонкодисперсных минеральных наполнителей (ТМН) на свойства цементного камня (ЦК) и цементных композиций, отсутствуют рекомендации по оптимальной дисперсности и концентрации ТМН в смешанных вяжущих и бетонах.

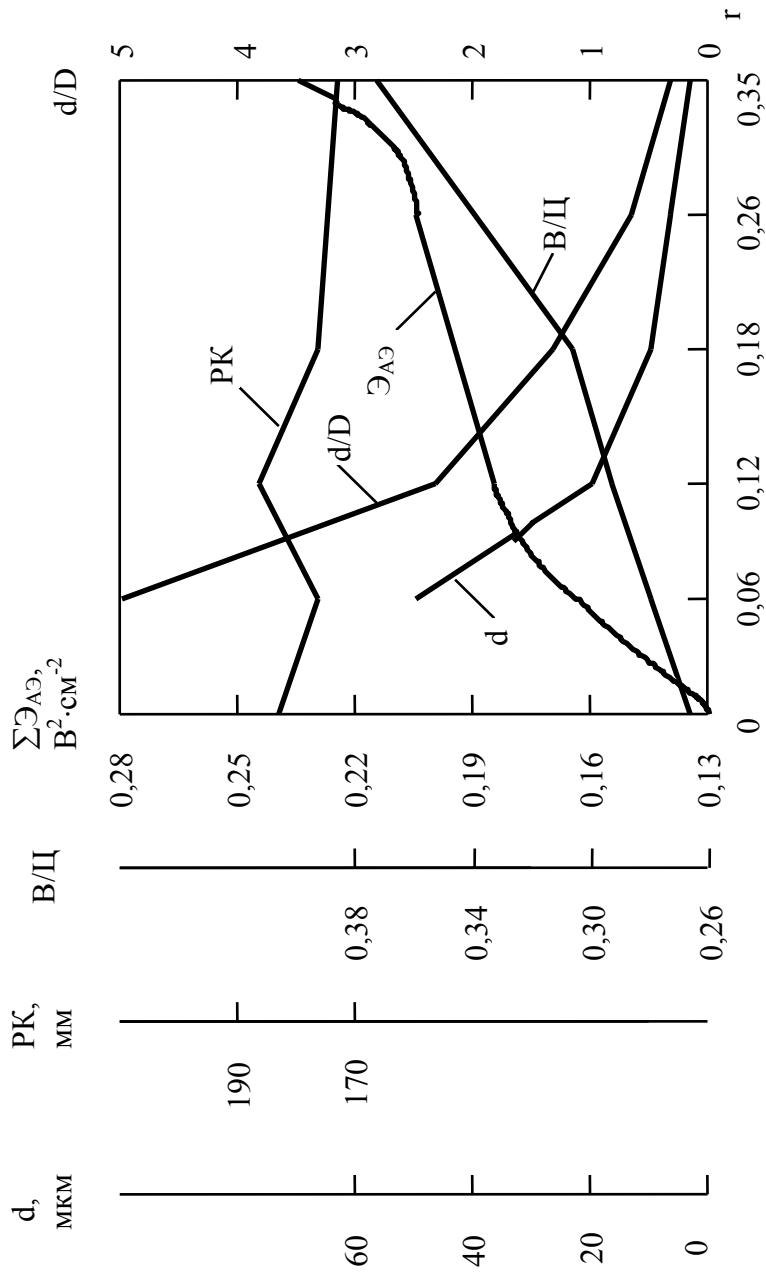


Рис. 3.17. Характеристики цементного теста и энергия АЭ при разрушении цементного камня в функции объемного содержания наполнителя крупностью 10 мкм

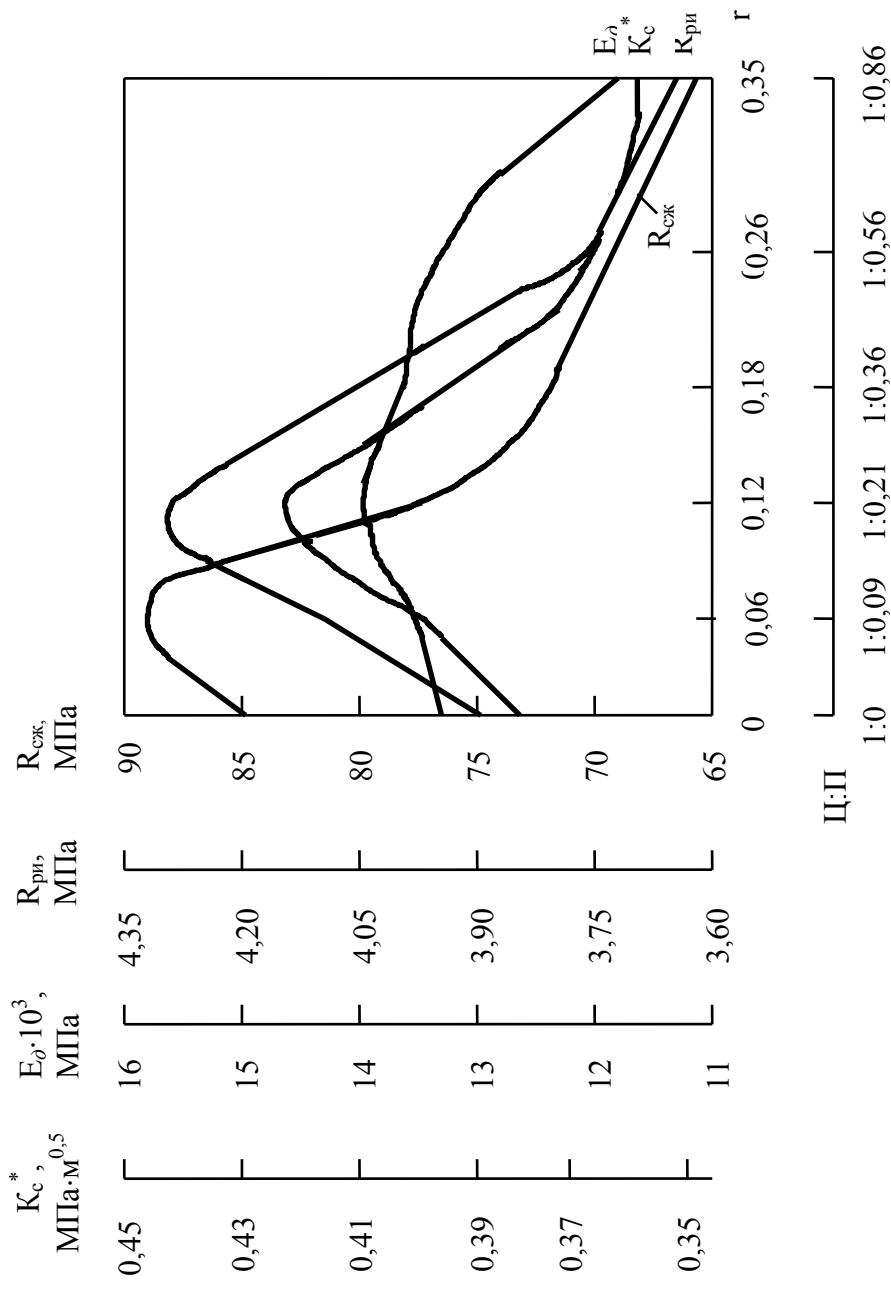


Рис. 3.18. Критический коэффициент интенсивности напряжений, динамический модуль упругости, прочность на растяжение при изгибе и прочность в функции объемного содержания наполнителя крупностью 10 мкм

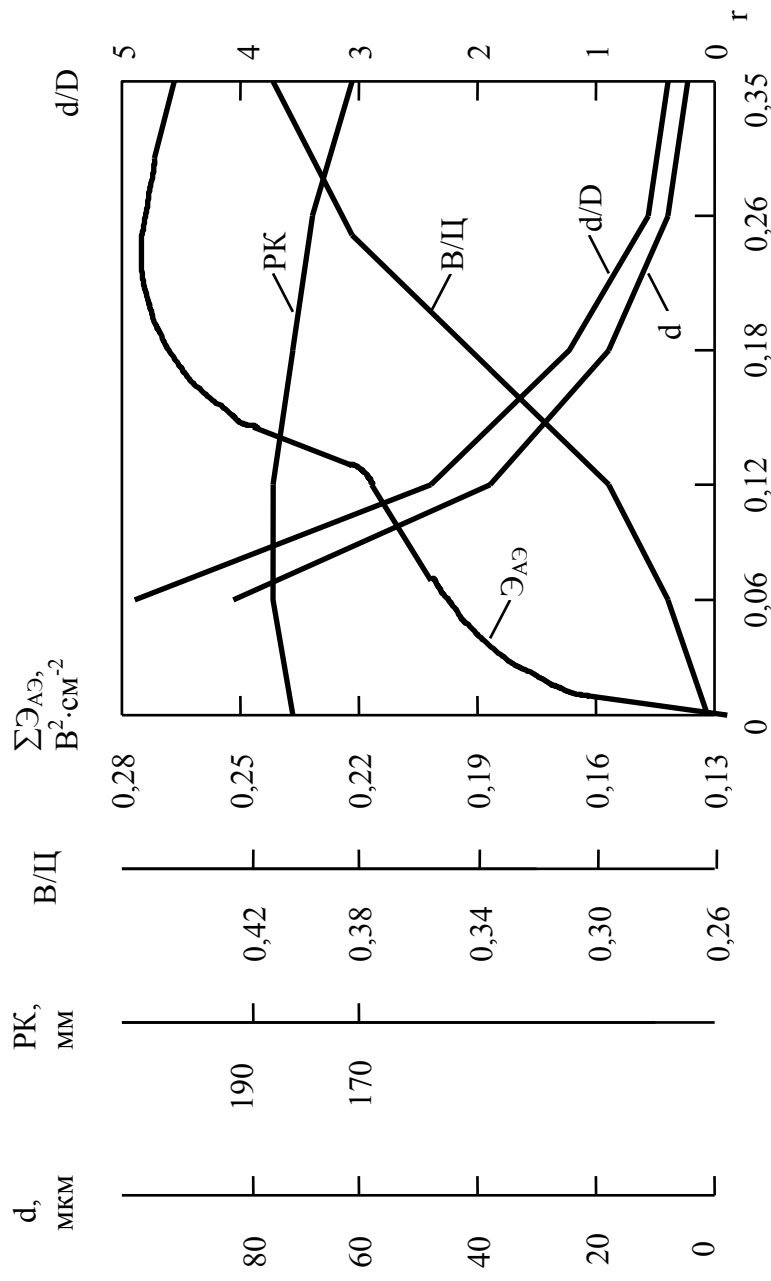


Рис. 3.19. Характеристики цементного теста и энергия АЭ при разрушении цементного камня в функции объемного содержания наполнителя крупностью 17 мм

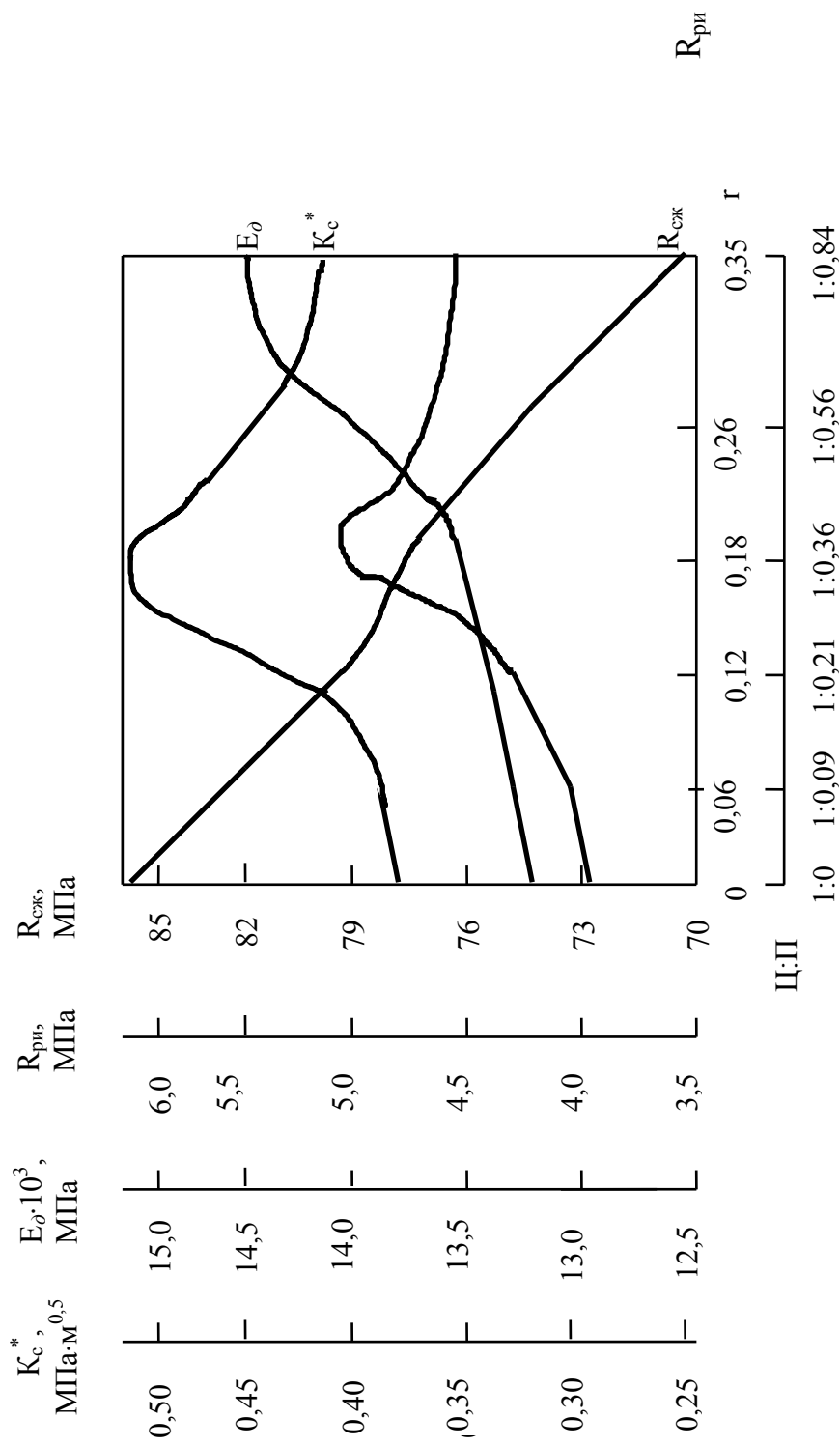


Рис. 3.20. Критический коэффициент инерсности напряжений, динамический модуль упругости, прочность на растяжение при изгибе и прочность на осевое сжатие в функции объемного содержания наполнителя крупностью 17 мкм

Нами было проведено исследование возможности использования ТМН для повышения вязкости разрушения цементного камня. С этой целью были подготовлены ТМН на основе кварцевого песка путем помола последнего до дисперсности 2290 и 1350 см<sup>2</sup>/г, что соответствовало средней крупности частиц 10 и 17 мкм, а также путем отсева двух фракций 0,14...0,3 и 0,3...0,6 мм речного песка, что соответствовало средней крупности частиц дисперсной фазы 220 и 450 мкм.

Во всех составах цементных композиций В/Ц отношение было одинаковым и равнялось нормальной густоте. На каждом составе в зависимости от дисперсности и объемного содержания ТМН производили корректировку водопотребности дисперсной фазы с тем, чтобы удобоукладываемость цементных композиций была бы примерно одинаковой. Значения величин водопотребности дисперсной фазы в разных составах для условий одинаковой удобоукладываемости вычисляли по формуле (2.11) Ю.М. Баженова [34].

В качестве вяжущего вещества для изготовления опытных образцов типа I использовали бездобавочный портландцемент завода “Большевик” марки 400 с нормальной густотой 26%.

Образцы до испытания твердели во влажных условиях при температуре 18...20 °С. В возрасте 28 суток образцы были подвергнуты неравновесным механическим испытаниям по методике ГОСТ 29167-91 с применением метода акустической эмиссии.

На рис. 3.17 и 3.18 представлены результаты оценок технологических, механических и акустических свойств цементного композита в зависимости от объемного содержания ТМН крупностью 10 мкм. На рис. 3.17 показан характер изменения В/Ц отношения композиции с изменением содержания ТМН; естественно, В/Ц растет с ростом объемного содержания ТМН. Показан характер колебания расплыва конуса цементной композиции на встряхивающем столике. Показан характер изменения среднего расстояния  $d$  в между дисперсными частицами среднего диаметра  $D$ , а также характер изменения отношения  $d/D$  в зависимости от объемного содержания дисперсной фазы. Среднее расстояние  $d$  или, другими словами, толщину матричного материала  $\delta_{\text{мкм}}$ , определяли по формуле (3.8):

$$\delta_{\text{цт}} = (V - \Pi) / S', \text{ м}, \quad (3.8)$$

где  $V$  – объем матричного материала, м<sup>3</sup>;  $\Pi$  – объем пустот уплотненного заполнителя (наполнителя), м<sup>3</sup>;  $S'$  – поверхность заполнителя, м<sup>2</sup>.

На рис. 3.17 представлен и график зависимости удельной энергии АЭ от объемного содержания ТМН.

На рис. 3.18 представлены графические зависимости  $R_{\text{сж}}$ ,  $R_{\text{ри}}$ ,  $E_{\text{д}}$  и  $K_{\text{с}}^*$  от объемного содержания ТМН средней крупностью 10 мкм. Из графиков видна четкая экстремальная зависимость  $K_{\text{с}}^*$  и  $R_{\text{ри}}$  от объемного содержания ТМН. Кстати, экстремум соответствует 12 % содержания ТМН. В то же время зависимость  $\mathcal{E}_{\text{АЭ}}(r)$  характеризуется постепенным ростом функции.

На графиках рис. 3.19 и 3.20 показаны аналогичные зависимости для цементных композиций с ТМН средней крупности  $D=17$  мкм. Из сравнения графиков рис. 3.19 и 3.17 следует, что, несмотря на изменение численных значений параметров, обусловленных изменением крупности  $D$  дисперсной фазы, характер основных зависимостей практически не меняется. В то же время следует отметить, что на рис. 3.20 экстремальные значения  $K_c^*$  и  $R_{pu}$  сдвигаются в область объемного содержания ТМН, соответствующего величинам 0,18...0,2, а на рис. 3.19 зависимость  $\mathcal{E}_{AЭ}(r)$  стабилизируется при достижении объемного содержания ТМН значений 0,18...0,2.

На графиках рис. 3.21 и 3.22 представлены результаты оценок технологических, акустических и прочностных свойств цементного композита в зависимости от объемного содержания дисперсной фазы со средней крупностью частиц 220 мкм, а на рис. 3.23 и 3.24 – те же зависимости в функции объемного содержания дисперсной фазы со средней крупностью частиц 450 мкм.

Из анализа характера изменений зависимости  $\mathcal{E}_{AЭ}(r)$  на рис. 3.21 и 3.23 следует отметить, что эта зависимость на композитах с дисперсной фазой крупностью 220 и 450 мкм характеризуется определенной экстремальностью АЭ при объемном содержании ТМН в диапазоне 0,18...0,26. Следует подчеркнуть также, что в этих составах при примерно одинаковой подвижности цементных композиций водоцементное отношение последних становится заметно меньшим. Однако, только на композите с дисперсной фазой крупностью 450 мкм отмечено изменение характера зависимости  $R_{сж}(r)$ , то есть во всех случаях введение дисперсной фазы приводило к снижению предела прочности на осевое сжатие, и лишь на рис. 3.24 отмечали экстремум  $R_{сж}(r)$  при 6...12-процентном содержании дисперсной фазы. Что касается зависимостей  $K_c^*$ ,  $R_{pu}$ ,  $E_d$  в функции объемного содержания дисперсной фазы крупностью 220 и 450 мкм, то, как следует из графиков рис. 3.22 и 3.24, можно отметить, что эти зависимости существенно отличаются от подобных зависимостей, представленных на рис. 3.18 и 3.20, что обусловлено, на наш взгляд, влиянием дисперсности зернистой фазы, используемой в качестве наполнителя.

Проведенные исследования позволяют однозначно утверждать, что, изменяя состав и структуру цементных композитов за счет дисперсности и объемного содержания дисперсной фазы, можно в значительных пределах изменять как численные значения прочностных свойств, так и характер зависимостей этих свойств в функции объемного содержания дисперсной фазы, и, прежде всего, важнейших параметров прочности – силового критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_c^*$  и энергетического критерия зарождения, развития и роста трещин композита, т.е. его трещиностойкости, по энергетике импульсов АЭ.

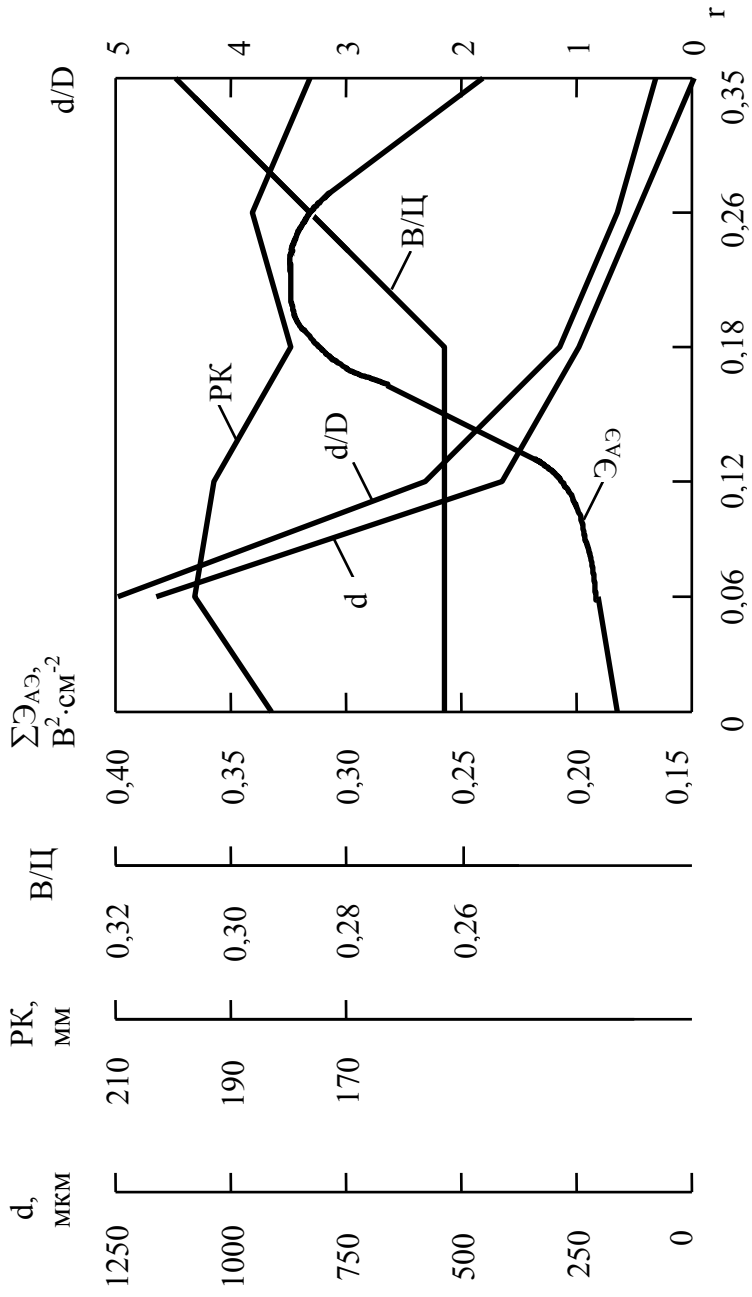


Рис. 3.21. Характеристики цементного теста и энергии АЭ при разрушении цементного камня в функции объемного содержания наполнителя крупностью 220 мкм



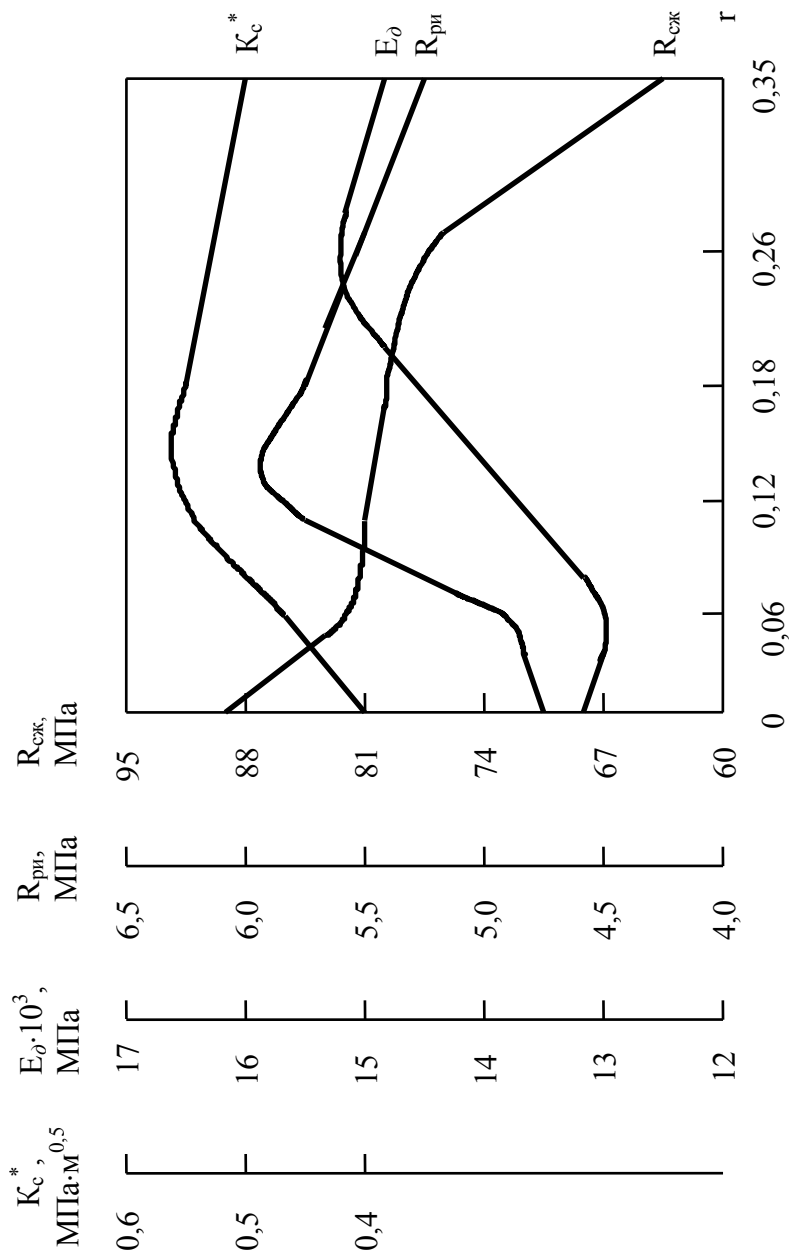


Рис. 3.22. Критический коэффициент интенсивности напряжений, динамический модуль упругости, прочность на растяжение при изгибе и прочность на осевое сжатие в функции объемного содержания наполнителя крупностью 220 мкм

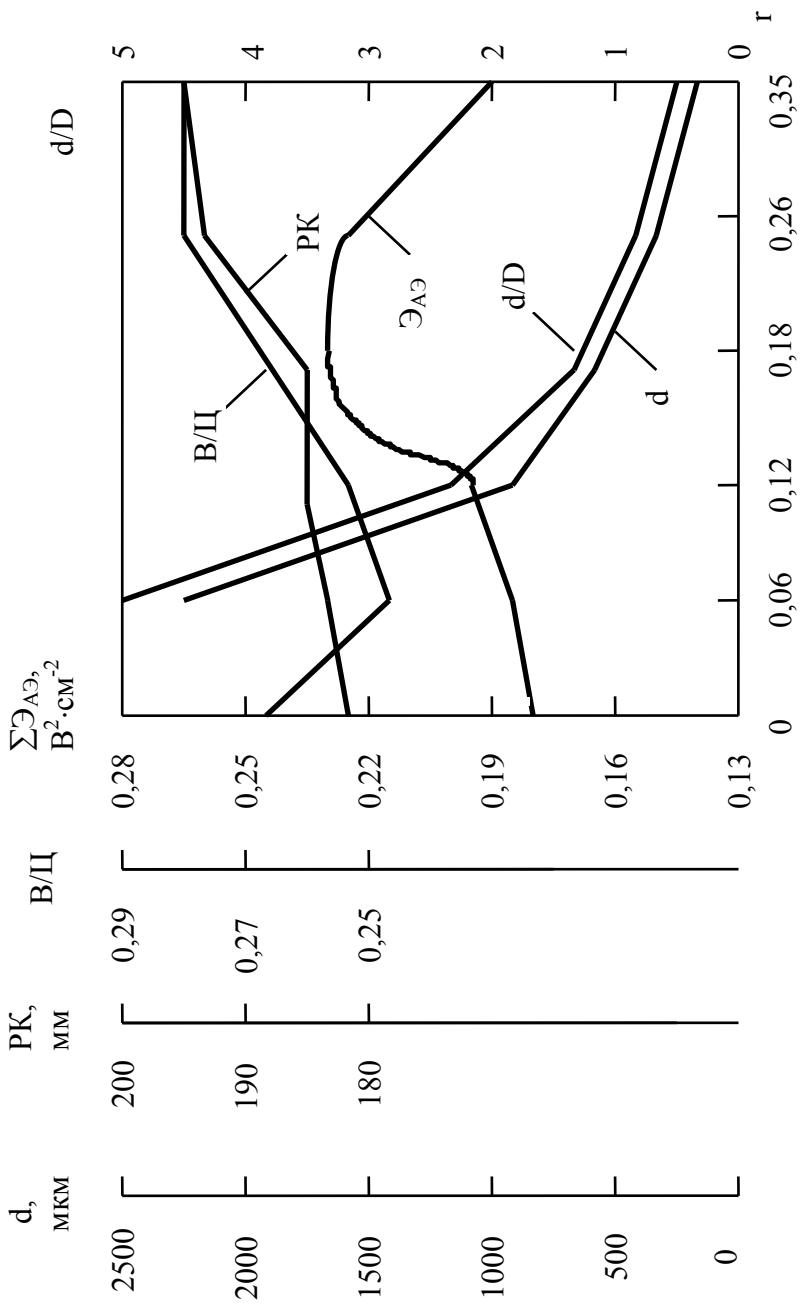


Рис. 3.23. Характеристики цементного теста и энергии АЭ при разрушении цементного камня в функции объемного содержания наполнителя крупностью 450 мкм

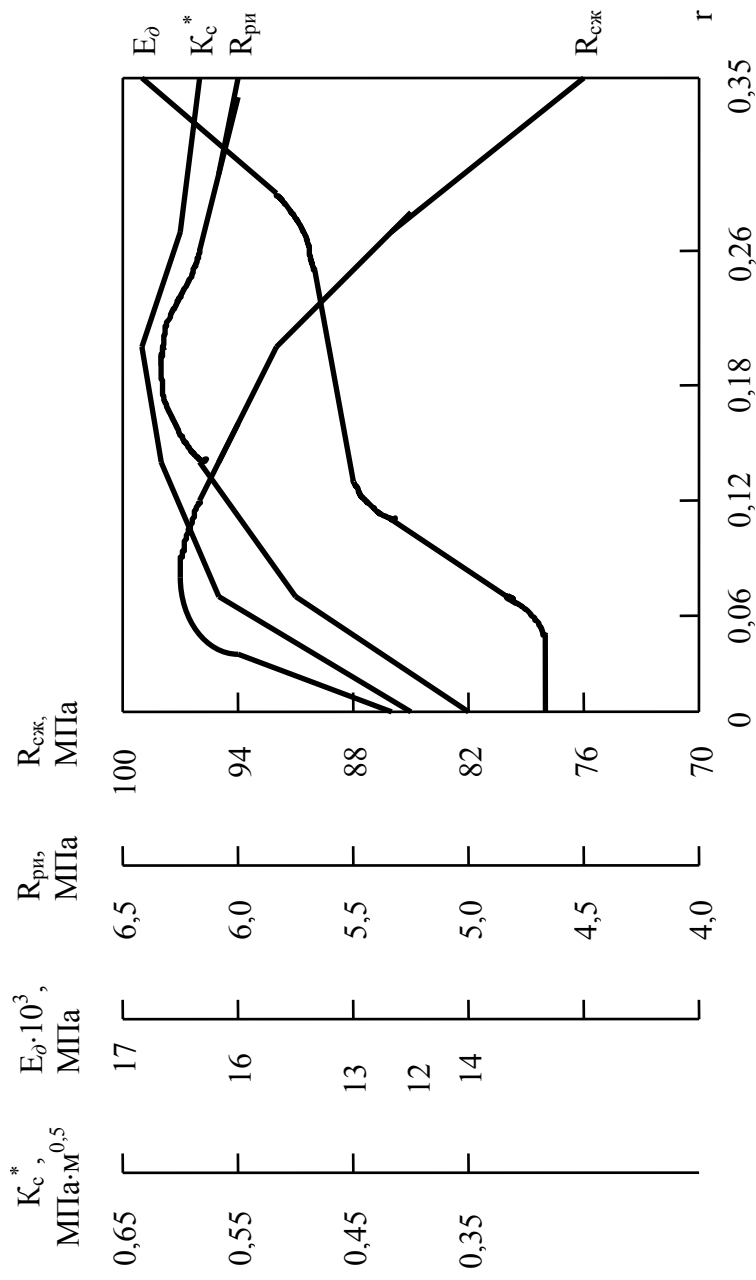


Рис. 3.24. Критический коэффициент интенсивности напряжений, динамический модуль упругости, прочность на растяжение при изгибе и прочность на осевое сжатие в функции объемного содержания наполнителя крупностью 450 мкм

Графические зависимости, приведенные на рис. 3.17...3.24, иллюстрирующие влияние дисперсности и объемного содержания дисперсной фазы на прочностные свойства цементных композитов, приводят к выводу о том, что названные факторы дисперсной фазы неоднозначно оказывают влияние на рассматриваемые механические свойства. Поэтому при использовании заполнителя разной дисперсности тот или иной оптимальный прочностной эффект может быть получен при разном объемном содержании наполнителя, что обусловлено разными механизмами влияния дисперсной фазы на прочностные параметры в разных напряженных состояниях. Так, в модели [35] обосновывается существенный вклад в энергию разрушения за счет увеличения длины фронта трещины, а в модели [36] – за счет “армирующего” эффекта наполнителя.

### 3.6. Влияние крупности кварцевых песков и Ц/П отношения на прочность, деформативность и структурные изменения цементных систем

В исследовании были использованы: вольский стандартный, сурский речной и константиновский карьерный пески. Основные свойства песков приведены в табл. 3.11.

Т а б л и ц а 3.11

Кварцевый песок	$\gamma_n$ , кг/м <sup>3</sup>	M <sub>кр</sub>	Полные остатки на ситах, %					
			Размеры отверстий, мм					
			2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	< 0,14
Сурский	1540	1,45	0,8	1,8	8,5	35,5	95,0	100
Константиновский	1480	1,67	0,5	0,7	4,7	61,7	96,7	100
Вольский	1550	2,7	0	6,0	66,5	97,5	100	-

Дисперсность песков в м<sup>2</sup>/кг, определенная по формуле А.С. Ладинского [34], составляла для сурского – 10,86; константиновского – 8,72 и для вольского – 5,67 м<sup>2</sup>/кг. Форма и рельеф поверхности песков характеризовались следующим образом: вольский и сурский пески имели окатанную, гладкую поверхность и практически шарообразную форму, константиновский песок характеризовался менее окатанной формой, а поверхность этого песка имела определенную микрошероховатость.

Количество пылевидных и глинистых частиц, определяемых отмучиванием, составляло 2,0 и 7,9 % соответственно в сурском и константиновском песках. В качестве вяжущего применяли себряковский портландцемент активностью 41,5 МПа.

Было изготовлено и испытано четыре группы образцов размером 4×4×16 см: три – из песчаного бетона на трех разновидностях песка и одна –

из цементного камня. Составы смесей опытных образцов приведены в табл. 3.12.

Т а б л и ц а 3.12

Группа образцов	Вид песка	Серия образцов	В/Ц	Водопотребность песка по массе, $V_{п}$ , %	Соотношение Ц:П по массе
I	нет	ЦК-1	0,25	-	1:0
	нет	ЦК-2	0,31	-	1:0
II	вольский	ЦРВ-1	0,263	1,3	1:1
		ЦРВ-1,5	0,31	4,0	1:1,5
		ЦРВ-2	0,36	5,5	1:2
		ЦРВ-3	0,47	7,3	1:3
III	сурский	ЦРС-1	0,31	6,0	1:1
		ЦРС-1,5	0,365	7,7	1:1,5
		ЦРС-2	0,435	9,2	1:2
		ЦРС-3	0,575	10,8	1:3
IV	константиновский	ЦРК-1	0,315	6,5	1:1
		ЦРК-1,5	0,37	8,0	1:1,5
		ЦРК-2	0,442	9,6	1:2
		ЦРК-3	0,59	11,3	1:3

Основные характеристики структуры образцов приведены в табл. 3.13.

Т а б л и ц а 3.13

Серия образцов	Объемное содержание песка, %	Толщина цементного теста, $\delta_{ЦТ}$ , мкм	Расстояние между зернами песка, $d$ , мкм	Коэффициент раздвижки зерен песка, $a_{ТП}$
ЦК-1	-	-	-	-
ЦК-2	-	-	-	-
ЦРВ-1	39,5	58,4	116,8	2,27
ЦРВ-1,5	49,7	29,0	58,0	1,68
ЦРВ-2	53,0	14,6	29,2	1,34
ЦРВ-3	59,0	1,6	3,2	1,05
ЦРС-1	37,6	35,0	70,0	2,29
ЦРС-1,5	45,4	19,0	38,0	1,66
ЦРС-2	50,2	11,3	22,6	1,37
ЦРС-3	56,0	4,3	8,6	1,09
ЦРК-1	37,4	44,0	88,0	2,12
ЦРК-1,5	45,2	24,0	48,0	1,54
ЦРК-2	50,0	15,0	30,0	1,27
ЦРК-3	55,6	5,6	11,2	1,01

Толщину цементного теста ( $\delta_{ЦТ}$ ) на развернутой поверхности дисперсной фазы оценивали по формуле (3.8).

Расстояние между соседними зернами дисперсной фазы ( $d$ ) – как удвоенную толщину  $\delta_{ЦТ}$ . Коэффициент раздвижки зерен песка ( $a_{ТП}$ ) опре-

деляли из отношения объема заполняющего материала к объему пустот в заполняемом сыпучем материале по формуле

$$a_{\text{ТП}} = V_{\text{ЦТ}}/V_{\text{П}}, \quad (3.9)$$

где  $V_{\text{ЦТ}}$  – объем цементного теста,  $\text{м}^3$ ;  $V_{\text{П}}$  – объем межзерновых пустот дисперсной фазы,  $\text{м}^3$ .

Консистенция смесей всех серий образцов, за исключением серии ЦК-2, была нормальной густоты и характеризовалась расплывом конуса на встряхивающем столике в пределах 168...172 мм. При одинаковой удобоукладываемости цементных композиций их В/Ц отношения были существенно различными. Для условий одинаковой удобоукладываемости водопотребность песков в сравниваемых сериях образцов оценивали по формуле Ю.М. Баженова [34]

$$B_{\text{П}} = \left( (В/Ц)_{\text{р}} - (В/Ц)_{\text{ц}} \right) / n \cdot 100, \quad (3.10)$$

где  $(В/Ц)_{\text{ц}}$  – водоцементное отношение цементного теста нормальной густоты;  $(В/Ц)_{\text{р}}$  – то же, цементного раствора;  $n$  – число частей песка, приходящихся на одну часть цемента.

После суточного хранения в формах над водой образцы распалубливали и помещали на 27 суток в ванну с водой при температуре воды 20...22 °С. Затем образцы в течение 30 суток хранили в естественных лабораторных условиях. Из экспериментальных данных по изменению водосодержания образцов, приведенных в табл. 3.14, видно, что как поглощение воды, так и влагопотери опытных образцов зависят от их состава и структуры.

Испытание образцов проводили в возрасте 59...60 суток. При этом прочностные и структурные характеристики песчаных композитов определяли как при одноосном кратковременном статическом сжатии в соответствии с рекомендациями [28, 37], так и при неравновесных механических испытаниях при оценке вязкости разрушения бетонов по методике [38].

На основании обработки тензометрических измерений, определяли значения коэффициентов поперечной деформации  $\nu$  и  $\Delta\nu$ , объемных относительных изменений  $\theta$  и  $\Delta\theta$ , а по ним находили уровни расположения параметрических точек  $R_T^0$  и  $R_T^\nu$ , по О.Я. Бергу, характеризующих происходящие последовательно процессы уплотнения, разуплотнения и разрушения структуры бетона при осевом сжатии [39]. Важнейшие прочностные, деформативные и структурные характеристики образцов, полученные в результате обработки экспериментальных данных по методике [28, 37], приведены в табл. 3.14 и 3.15.

Из данных табл. 3.14 видно, что изменение структуры материала как за счет В/Ц отношения для цементного камня, так и соотношения Ц:П для цементного композита, при постоянной удобоукладываемости приводит к значительным изменениям контролируемых параметров. Так, изменение В/Ц отношения цементного теста от значения 0,25 (нормальная густота теста) до 0,31 приводило, с одной стороны, к уменьшению призмной прочности и модуля упругости соответственно на 22,8 и 12,7 %, а с другой – к увеличению сжимаемости цементного камня на 9,2 %.

Т а б л и ц а 3.14

Серия образцов	Призмная прочность, МПа	Модуль упругости при сжатии, $E \cdot 10^{-3}$ , МПа	Сжимаемость при уровне $0,95R_{пр}$ , мм/м	Поперечная растяжимость при уровне $0,95R_{пр}$ , мм/м	Уровень расположения точки $R_T^v$	Поглощение воды, в % по массе	Потеря влаги при хранении на воздухе, в % по массе
ЦК-1	129,0	24,4	5,82	1,51	не обнаруживается	2,63	2,1
ЦК-2	105,0	21,3	6,24	1,84		3,05	2,9
ЦРВ-1	94,4	35,2	3,24	1,14	0,92	1,97	1,7
ЦРВ-1,5	75,0	33,9	3,03	0,83	0,89	1,51	1,4
ЦРВ-2	65,1	32,0	2,26	0,90	0,77	1,43	1,85
ЦРВ-3	26,2	23,8	1,45	0,36	0,73	1,13	3,64
ЦРС-1	91,2	33,7	3,67	0,73	0,96	1,15	2,5
ЦРС-1,5	78,8	33,2	3,53	0,87	0,93	1,05	2,25
ЦРС-2	63,2	28,6	3,15	0,90	0,90	1,1	2,6
ЦРС-3	31,7	20,0	2,33	0,74	0,78	1,32	5,52
ЦРК-1	88,5	28,5	4,54	0,93	0,96	1,42	2,93
ЦРК-1,5	74,8	25,5	4,44	1,08	0,93	1,02	2,0
ЦРК-2	57,4	23,9	3,29	0,90	0,91	1,37	2,7
ЦРК-3	29,4	17,2	2,56	0,66	0,87	1,41	6,15

Как было отмечено выше во второй главе, анализ характеристик процесса трещинообразования цементного камня показал, что практически на всем диапазоне нагружения он не проявлял характерных признаков возникновения и развития микротрещин в его структуре. Разрушение образцов из цементного камня хрупкоупругое. Подобный характер разрушения с энергетической точки зрения можно объяснить тем, что работа деформации образца практически полностью преобразуется в потенциальную упругую энергию деформации.

При переходе от однокомпонентной структуры цементного камня к двухкомпонентной цементного композита различного состава и разной структуры прочностные, деформативные и структурные характеристики материала претерпевают существенные и принципиальные изменения. Из данных табл. 3.14 видно, что увеличение содержания песка в композитных составах всех серий образцов вызывает снижение значений призмной прочности, модуля упругости, сжимаемости, поперечной растяжимости и

уровня расположения параметрической точки  $R_T^v$ , характеризующей уровень прогрессирующего развития микротрещинообразования, а также принципиально изменяет характер разрушения образцов при осевом сжатии. Значения модуля упругости цементных композитов на каждом виде песка однозначно определяются его призменной прочностью, чего нельзя сказать о значениях уровней расположения границ параметрической точки  $R_T^v$ . На величину абсолютных значений рассматриваемых механических параметров вид песка оказывает значительное влияние.

Как следует из данных табл. 3.13, по мере увеличения содержания песка в составе цементного композита толщина цементного теста (матричной прослойки  $\delta_{цт}$  и  $d$ ) между соседними частицами дисперсной фазы уменьшается, что вызывает повышение неоднородности материала, следствием чего является увеличение интенсивности трещинообразования в структуре материала при его одноосном нагружении. Полученные результаты (табл. 3.14), характеризующие влияние объемного содержания дисперсной фазы, особенности проявления которого обусловлены зерновым составом, формой, рельефом поверхности и дисперсностью мелкого заполнителя, на структуру цементного композита и уровень расположения параметрической точки  $R_T^v$ , полностью соответствуют концепции проф. А.А. Гвоздева о возникновении поля возмущений напряжений, обусловленного неоднородностью материала [40].

Характер разрушения образцов при осевом сжатии по мере увеличения в их составе песка становится все более пластичным несмотря на то, что при этом предельная сжимаемость и поперечная растяжимость материала уменьшаются, как это видно на графиках рис. 3.25...3.27.

В табл. 3.15 приведены данные, характеризующие прочностные и деформативные свойства образцов при изгибе. Из анализа экспериментальных результатов, приведенных в табл. 3.15, следует, что механические свойства цементных композитов при трехточечном изгибе также зависят от состава и структуры композита. При этом прочность на растяжение при изгибе образцов всех серий на вольском песке, за исключением образцов состава 1:3, была заметно меньше соответствующей прочности образцов на сурском и константиновском песках, тогда как при осевом сжатии соотношение прочностей было прямо противоположным. В этой связи следует отметить, что менее правильная форма дисперсных частиц заполнителя и их микрошероховатость более предпочтительны для повышения прочностных характеристик композита при изгибе.

Модули деформаций по растянутой и сжатой зонам, вычисленные при уровне нагружения  $0,95 R_{рн}$ , оказались практически равными между собой, а их абсолютные значения превышают значения модулей упругости при сжатии. Опыты показали, что модули упругости при изгибе примерно в



два раза превышают значения модулей деформации при уровне нагружения  $0,95 R_{пр}$ . Микроскопический анализ поверхностей разрушения образцов при изгибе показал, что адгезионное сцепление между кварцевым песком и цементным камнем отсутствует. На поверхности разрушения четко просматриваются лунки из-под песчинок, а характер поверхности лунок гладкий, лощеный. Превышение прочности при изгибе цементных композитов на сурском и константиновском песках обусловлено тем, что эти пески имели менее окатанную форму по сравнению со стандартным вольским песком. Из этих данных следует, что при напряженном состоянии изгиба на прочность композита  $R_{пр}$  определяющее влияние оказывает не модуль крупности дисперсной фазы, а форма и состояние поверхности зерен песка.

Т а б л и ц а 3.15

Серия образцов	Прочность на растяжение при изгибе $R_{пр}$ , МПа	Модуль деформации на растяжение при изгибе, $E \cdot 10^{-3}$ , при $0,95 R_{пр}$ , МПа	Растяжимость растянутой зоны, $\varepsilon$ , при $0,95 R_{пр}$ , мм/м
ЦК-1	3,16	16,7	0,17
ЦК-2	3,1	9,4	0,25
ЦРВ-1	7,94	34,2	0,21
ЦРВ-1,5	8,21	46,7	0,17
ЦРВ-2	7,64	38,4	0,20
ЦРВ-3	6,36	26,8	0,22
ЦРС-1	9,11	34,9	0,24
ЦРС-1,5	9,21	33,7	0,26
ЦРС-2	8,63	31,2	0,27
ЦРС-3	5,89	26,6	0,20
ЦРК-1	9,95	46,2	0,21
ЦРК-1,5	9,68	41,0	0,23
ЦРК-2	9,56	34,7	0,27
ЦРК-3	6,03	19,9	0,29

Таким образом, проведенные исследования позволили получить деформационные закономерности цементно-песчаных композитов как матричного материала бетонов в зависимости от крупности, концентрации, формы и рельефа поверхности природных кварцевых песков. Показано, что все основные деформационные и структурные особенности песчаных бетонов обусловлены особенностями структуры материального цикла: цементный камень – заполнитель, на прочностные особенности которого существенное влияние оказывают форма и рельеф поверхности зерен песка.

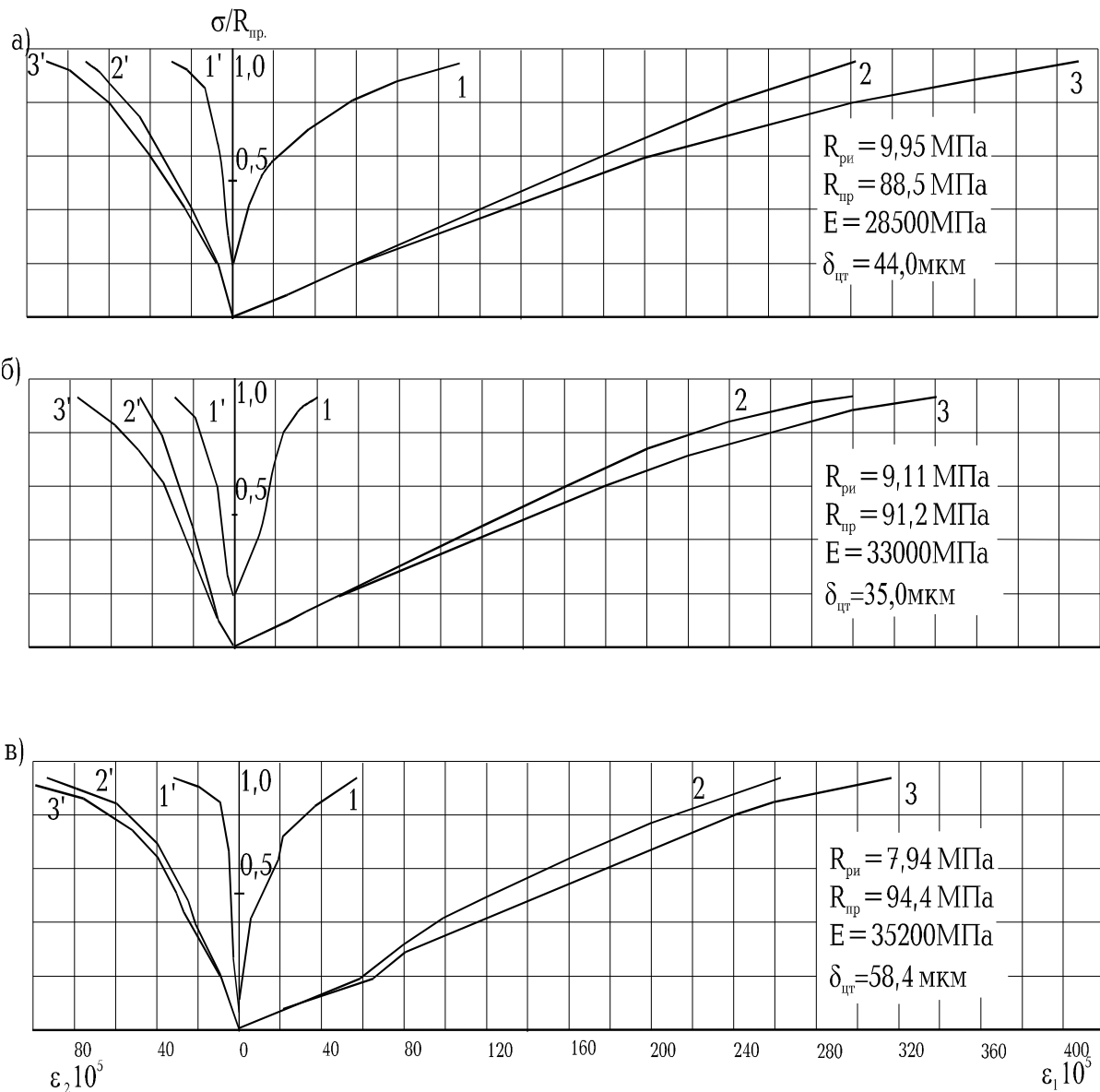


Рис. 3.25 Деформативность песчаного бетона состава 1:1 при кратковременном осевом нагружении сжатия:  
а – константиновский карьерный песок; б – сурский речной песок;  
в – вольский стандартный песок;  
1 и 1' – соответственно продольная ( $\varepsilon_{1ПМ}$ ) и поперечная ( $\varepsilon_{2ПМ}$ ) относительная деформация кратковременной ползучести; 2 и 2' – соответственно продольная ( $\varepsilon_{1УМ}$ ) и поперечная ( $\varepsilon_{2УМ}$ ) относительная упруго-мгновенная деформация;  
3 и 3' – соответственно продольная ( $\varepsilon_1$ ) и поперечная ( $\varepsilon_2$ ) относительная полная деформация

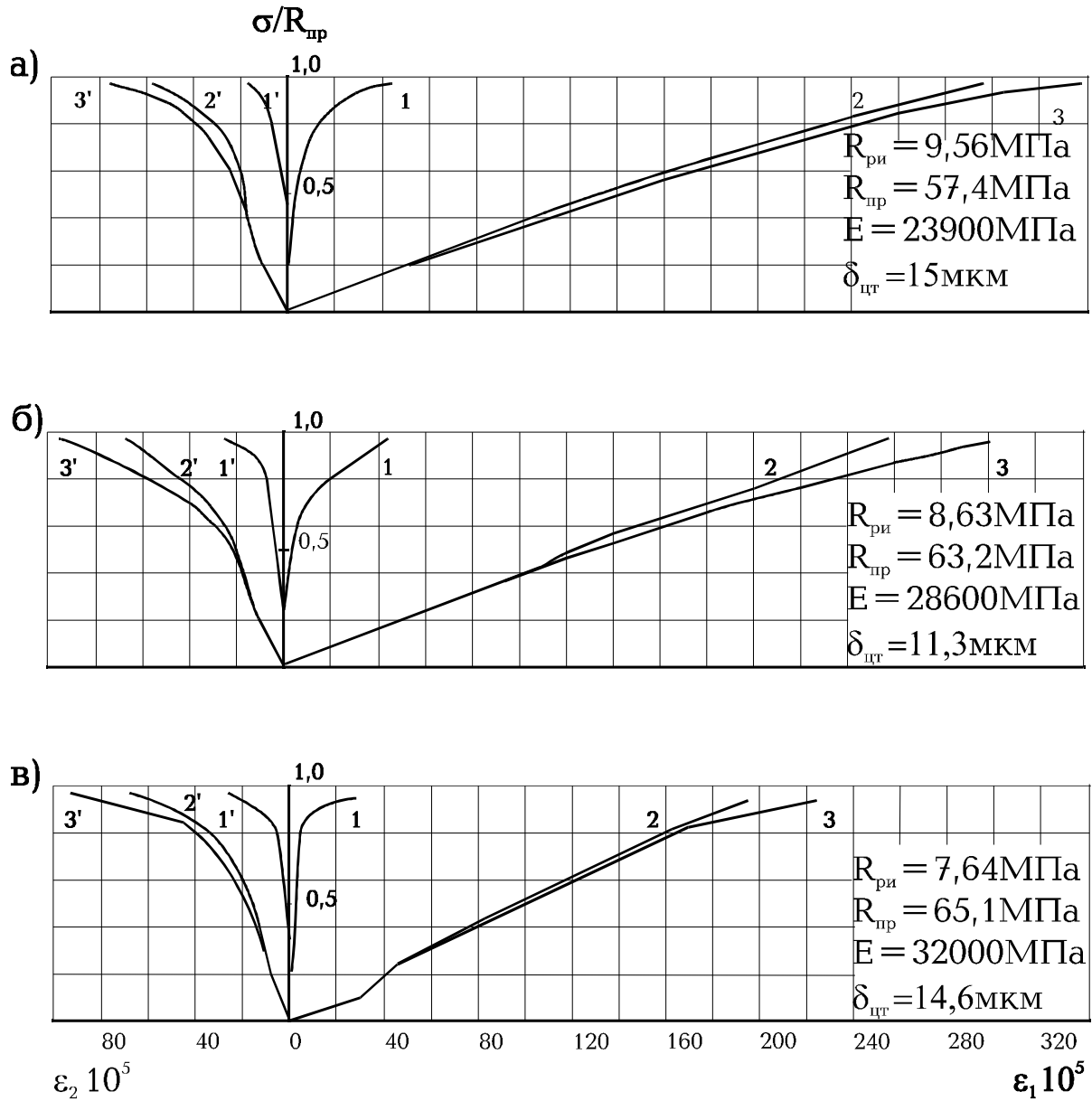


Рис. 3.26. Деформативность песчаного бетона состава 1:2 при кратковременном осевом нагружении сжатия:  
а – константиновский карьерный песок; б – сурский речной песок;  
в – вольский стандартный песок;  
1 и 1' – соответственно  $\varepsilon_{1ПМ}$  и  $\varepsilon_{2ПМ}$ ; 2 и 2' – соответственно  $\varepsilon_{1УМ}$  и  $\varepsilon_{2УМ}$ ;  
3 и 3' – соответственно  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$

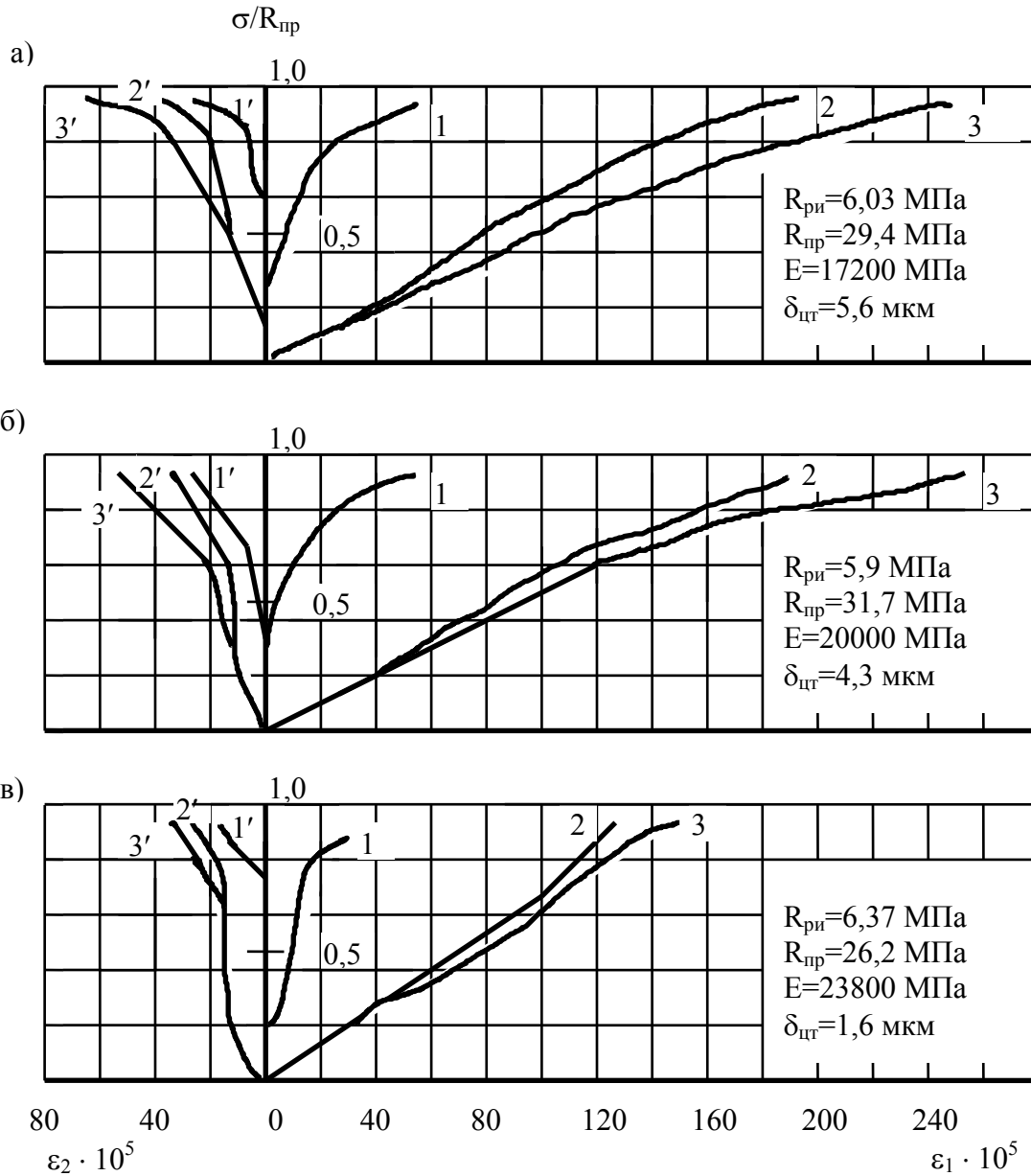


Рис. 3.27. Деформативность песчаного бетона состава 1:3 при кратковременном осевом нагружении сжатия:  
а – константиновский карьерный песок; б – сурский речной песок;  
в – вольский стандартный песок;  
1 и 1' – соответственно  $\varepsilon_{1ПМ}$  и  $\varepsilon_{2ПМ}$ ; 2 и 2' – соответственно  $\varepsilon_{1УМ}$  и  $\varepsilon_{2УМ}$ ;  
3 и 3' – соответственно  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$

## Глава 4. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ И ПЛОТНЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

### 4.1. Пористость заполнителей

В общем случае, пористость зерен заполнителей состоит из ячеек крупного размера (0,1 мм и более – видимых невооруженным глазом) – макропористость, и ячеек мелкого размера (менее 0,1 мм – видимых под микроскопом) – микропористость, которую часто называют пористостью межпоровых перегородок. На рис. 4.1 показана структура легкого заполнителя марки 250.

Объем ячеистой пористости зависит от пространственного расположения пор (упаковки), распределения их по размерам (сочетания пор различных размеров), максимального и среднего размера пор, их формы, толщины межпоровых перегородок. Наибольшие значения пористости достигаются в условиях геометрически правильной плотной укладки (упаковки) пор, к которым относятся гексагональная и гранцентрированная упаковки. Межпоровые перегородки, а также отклонение от идеальной гексагональной схемы упаковки пор уменьшают значения ячеистой пористости в зерне.

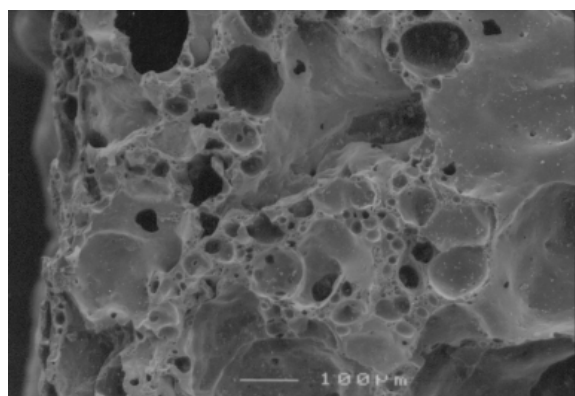


Рис. 4.1. Структура и распределение пор в шлакозите (плотность зерен  $\rho_z \approx 400$ ; насыпная плотность  $\rho_n \approx 250 \text{ кг/м}^3$ )

Длина белой черты – 100 мкм

Реально достижимые пределы пористости и плотности при сферических недеформированных порах (по данным Ю.П. Горлова) приведены в табл. 4.1. Эти данные рассчитаны для пор диаметром 3 мм. При меньшем размере пор объем пористости снижается, а плотность возрастает. Увеличение диаметра пор приводит к повышению объема пористости, а прочность материала при этом снижается и достаточно резко.

Т а б л и ц а 4.1

Вид упаковки	Вид решетки	Максимальное значение пористости, %		Минимальное значение плотности зерен при наличии перегородок, кг/м <sup>3</sup>	
		при соприкасающихся порах	при наличии перегородок	при соприкасающихся порах	при наличии перегородок
Кубическая	Одномерная	52,4	47,5/49,3	570	1290
	<i>n</i> -мерная	80,9	73,7/76,1	260	600
Гексагональная	Одномерная	74,05	67,3/69,6	330	735
	<i>n</i> -мерная	81,2	73,8/76,3	250	590

Примечание. Слева от косой черты – для материалов на минеральных вяжущих, справа – на полимерных.

Принципиально можно увеличить объем пористости, изменив характер ячеистой структуры и толщину межпоровых перегородок  $\delta$ . Поры должны иметь разный размер и несферическую форму. Полидисперсный характер распределения пор по размерам при определенных условиях обеспечивает высокую вероятность равномерного размещения пор меньших размеров между порами больших диаметров (см. рис. 4.1) При этом меняются вид решетки (характер упаковки пор) и общая пористость системы.

Для материала с последовательно убывающим размером пор от  $D$  до  $d$  при определенном отношении  $d/D$  решетки постепенно переходят из одинарных в бинарные, затем в тройные и  $n$ -мерные с постепенным возрастанием предела пористости.

При четырехмерной решетке удельный объем шаровых пор равен

$$P = 0,812 \left[ \frac{D}{D + \delta} \right]^3. \quad (4.1)$$

Дальнейшее уменьшение  $d/D < 0,225$  и переход от четырехмерных к  $n$ -мерным решеткам дают ничтожно малый прирост пористости. Таким образом, пористость 81,2 % можно считать пределом плотной упаковки шаровых пор при их соприкосновении. Получение более высоких значений пористости возможно лишь в условиях деформации пор. Если бы поры одинакового размера были идеально деформированы в форму правильных многогранников, то величина пористости определялась бы выражением

$$P = \left[ \frac{D}{D + \delta} \right]^3. \quad (4.2)$$

Минимально достижимая толщина межпоровой перегородки зависит от среднего размера частиц твердой фазы, плотности упаковки частиц в расплаве и текучести расплава, определяемой его вязкостью и поверхностным натяжением. Наименьшая толщина межпоровой перегородки характерна для полимерных композиций, промежуточная – для керамических материалов и наибольшая – для цементно-песчаных бетонов. К этому необходимо добавить, что образование перегородки толщиной в одно зерно маловероятно, а если она образуется, то прочность и устойчивость ее минимальны. Попытки снизить плотность гранул за счет уменьшения вязкости и поверхностного натяжения расплава ведут к росту размера пор и резкому снижению прочности. Если предположить, что в межпоровых перегородках пористого заполнителя имеются зерна кварцевого песка, то минимально возможная толщина перегородок может достигнуть величин, приведенных в табл. 4.2.

Т а б л и ц а 4.2

Характеристика кристаллической фазы		Минимальная толщина межпоровой перегородки, мкм
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Средний диаметр зерен, мкм	
50	46,15	150
100	23,08	70
200	11,54	30
400	5,7	15

При отсутствии кристаллических включений (например, в гранулированном пеностекле плотностью зерен  $\rho_z \leq 250 \text{ кг/м}^3$ ) и максимальном диаметре поры 1 мм средняя толщина межпоровой перегородки, вычисленная по формуле (4.2), составит 30-35 мкм. На рис. 4.1 видно, что даже у зерен более тяжелых заполнителей толщина межпоровой перегородки достигает 2-3 мкм.

Деформация пор у заполнителей наблюдается при пористости свыше 75-80 %, т.е. в заполнителях с плотностью зерен меньше  $500 \text{ кг/м}^3$  (насыпная плотность меньше  $300 \text{ кг/м}^3$ ). Состояние поризованной массы с шарообразными ячейками близко к равновесному, поэтому оно характеризуется повышенной устойчивостью. Отметим также, что деформация пор, как правило, приводит к снижению прочностных показателей заполнителей. Однако при деформации мелких пор в правильные многогранники влияние этого фактора невелико.

Высокая пористость и рациональное строение гранул обеспечиваются оптимальными значениями следующих характеристик ячеистой структуры: однородностью распределения пор по сечению гранул, минимальной толщиной межпоровых перегородок.

Параметр однородности распределения пористости в объеме структуры материала может быть оценен средним квадратическим отклонением (дисперсией) от среднего значения пористости  $\sigma(\Pi)$  или коэффициентом вариации  $V$ . Экспериментально установлено, что  $\sigma(\Pi)$  изменяется от 3 до 11 %, причем с повышением пористости дисперсия, как правило, увеличивается. Равномерность распределения пор подчиняется статистическим законам. Она зависит от однородности исходной смеси и, прежде всего, от равномерности распределения порообразователя; однородности температурного поля и реологических характеристик по объему материала; кинетики изменения пластично-вязких свойств массы во времени и ряда других технологических факторов.

Толщина межпоровых перегородок объединяет три параметра: толщину перегородки (величину сечения в наиболее тонкой части), равномерность сечения перегородки по периметру поры (неоднородность сечения в пределах одной поры) и неоднородность толщин перегородок в объеме материала. Толщина перегородок зависит от величины пористости, формы поры, плотности упаковки твердых частиц и среднего размера частиц компонентов материала. В конечном счете, исходные компоненты и способ поризации – технология производства – определяют среднюю толщину межпоровой перегородки.

Равномерность сечения перегородки по периметру пор зависит от характера упаковки пор в объеме материала, степени и вида деформации пор, полидисперсности распределения пор по размерам. Этот параметр не

поддается прямому регулированию. С увеличением объема пористости равномерность сечения перегородок повышается.

На неоднородность толщины перегородок в объеме материала влияют в первую очередь равномерность распределения порообразователя в исходной смеси, однородность температурного поля и реологических свойств во всем объеме материала. Неоднородность целесообразно оценивать средним квадратическим отклонением толщины перегородки в наиболее тонком сечении от среднего значения толщины  $\sigma(\delta)$  всех перегородок. У пористых заполнителей  $\sigma(\delta)$  колеблется от 10 до 20 мкм.

Форма пор – параметр, характеризующий степень деформирования сферических пор в правильные многогранники. Повышение ячеистой пористости системы, снижение поверхностного натяжения, повышение устойчивости массы, быстрая фиксация структуры путем отверждения приводят к формированию пор многогранников. О степени деформирования пор можно судить по объему ячеистой пористости: если значение  $P_3$  превышает 75-80 % – это четко указывает на переход сферических пор в многогранники. Чем выше пористость, тем более правильной формы должны быть многогранники.

Идеальной является структура с замкнутыми ячейками. Такая структура характерна для керамзита, шлакозита, гранулированного пеностекла. «Контактные дырки» и трещины в перегородках, возникающие из-за несоответствия скорости газообразования и темпа нарастания предельного напряжения сдвига и пластической вязкости массы являются трудно устранимыми дефектами ячеистой структуры, получаемой способом газообразования. Связано это с тем, что количество газообразователя при газообразовании в различных микрообъемах массы и порах неодинаковое, в результате чего в соседних порах возникает неравное давление. По мере роста перепада давления и уменьшения толщины перегородок создаются условия, при которых происходит прорыв стенки и выравнивание давления, в результате чего и образуется контактная дырка.

Анализ показывает, что дефекты ячеистой структуры пористых заполнителей в подавляющем большинстве можно ликвидировать оптимизацией технологии, и получение пористой структуры, близкой к идеальной, – задача технологически выполнимая. Для получения такой структуры необходимо реализовать в промышленных условиях следующий комплекс технологических мероприятий:

- увеличить однородность распределения порообразователя в массе и оптимизировать его концентрацию в материале;
- выбрать рациональные режимы тепловой обработки, чтобы достичь соответствия кинетики изменения реологических свойств и газовой выделению в массе, а также омоноличивания компонентов смеси и уменьшения остаточных напряжений в поризованном материале.



Общая пористость зернистых заполнителей складывается из межзерновой  $\Pi_{МЗ}$  и внутризерновой пустотности  $\Pi_{ВЗ}$  (табл. 4.3). Внутризерновая пористость в большинстве случаев характеризуется ячеистой структурой. Она может быть замкнутой (гранулированное пеностекло, керамзит, шлакозит) и открытой (перлит, аглопорит). Первая предпочтительнее второй. В материалах с замкнутой пористостью она распределена по объему зерна (гранулы) неравномерно. Наибольший объем пористости и размер пор характерны для центральной зоны зерна, наименьший — для наружной зоны.

Т а б л и ц а 4.3

Заполнитель	Плотность зерен $\rho_z$ , кг/м <sup>3</sup>	Пористость зерен $\Pi_z$ , %	Межзерновая пустотность $\Pi_{МЗ}$ , %	Насыпная плотность $\rho_n$ , кг/м <sup>3</sup>
Перлитовый щебень	700-1000	77-72	47-48	360-520
Перлитовый песок	140-500	95-80	48-53	80-300
Гранулированное пеностекло	150-300	98-90	40-46	100-200
Керамзитовый гравий	300-900	95-67	40-47	200-600
Пенополистирол (гранулы)	32-38	97-96	40-45	15-20
Шлаковая пемза	700-1200	55-70	48-53	450-900

Объем межзерновой пористости (пустотности) зависит от гранулометрического состава и формы зерен и не зависит от их размера. Чем однороднее по размерам зерна, тем выше пористость; полифракционные составы характеризуются более плотной упаковкой, в результате чего пустотность уменьшается, а насыпная плотность увеличивается. Непрерывная гранулометрия зерен мало изменяет пустотность, прерывистый гранулометрический состав может существенно ее понизить.

Межзерновая пустотность – величина непостоянная и зависит от характера уплотнения, которое может иметь различную природу: внешняя нагрузка, гравитационное давление лежащего выше столба, электростатическое притяжение, силы поверхностного натяжения. Однако в грубодисперсных системах (размер зерен более 0,1 мм) два последних фактора малозначительны.

В процессе механического (подпрессовка) или динамического (вибрация) воздействия зерна смещаются в направлении более плотной упаковки. У малопрочных хрупких зерен при этом сминаются или скалываются выступы, препятствующие уплотнению; у пластичных материалов (пенополистирольные гранулы) происходит деформация, способствующая плотной укладке. В результате подпрессовки или вибрационного уплотнения межзерновая пустотность снижается: с 45-50 до 25-32 % – у перлитов, до 39-42 % – у керамзита, 33-37 % – у гранулированного пеностекла.

Влияние формы зерен на межзерновую пустотность сложно оценить однозначно. Принципиально наибольшую пустотность должны давать

зерна сферической формы; отклонение от сферы должно приводить к более плотной упаковке. Однако, в силу зацепления зерен при укладке и неровности их поверхности, пустотность зерен неопределенной формы (перлит, вермикулит и т.д.) такая же, как у шарообразных гранул (гранулированное пеностекло, керамзит), или даже несколько больше.

И, тем не менее, округлая сфероидная форма зерен, близкая к шаровидной, является наиболее предпочтительной с точки зрения использования заполнителя в бетоне. Такие заполнители требуют меньшего расхода вяжущего. Зерна вытянутой – лещадной, формы требуют повышенного расхода цемента, и поэтому их количество ограничивается 15 %.

Максимальная межзерновая пустотность сферических тел одного диаметра при плотных формах упаковки может достигать 48 %. С учетом отклонения от плотной упаковки эта цифра может несколько увеличиваться, полифракционный состав зерен снижает ее. В результате межзерновая пустотность гранул сферической формы достигает 40-45, щебня – 43-48 %.

Из формулы (4.1) следует, что и диаметр наибольшей поры, и толщина межпоровой перегородки влияют на общую пористость материала. Пористость увеличивается при увеличении  $D$  и уменьшается при увеличении толщины перегородки. Если среднюю толщину межпоровой перегородки принять равной  $\delta=0,05$  мм, а наибольший диаметр поры  $D=1$  мм, то плотность зерен заполнителя при сотовой структуре пор будет равна  $\rho_k=345$  кг/м<sup>3</sup>, а насыпная плотность  $\rho_k^H=200$  кг/м<sup>3</sup>. Увеличение диаметра пор, согласно теории упругости, увеличивает концентрацию напряжений в стенках пор по квадратичному закону, т.е. прочность пористого заполнителя, у которого максимальный размер пор  $D=0,8$  мм, будет выше прочности заполнителя с максимальным размером пор  $D=1$  мм в  $(1/0,8)^2=1,56$  раз. Поэтому снижение плотности пористых материалов необходимо обеспечивать за счет уменьшения толщины межпоровой перегородки (повышения количества пор), а не увеличения размера (диаметра) поры.

Толщина межпоровой перегородки зависит от размера зерен твердой фазы, входящих в ее состав в момент вспучивания. По Горлову и Меркину, наименьший размер твердых частиц имеют полимерные композиции, промежуточный – глинистые растворы и наибольший – цементно-песчаные растворы. Алюмосиликатные расплавы в момент вспучивания могут содержать твердые включения в виде первичных кристаллов кварца, полевых шпатов, а также кристаллов, образовавшихся в процессе разложения глинистых минералов, спекания и последующего нагрева и охлаждения расплава. Первичные кристаллы (кварц и пр.) могут иметь размер до 100 мкм, кристаллы новообразований – (муллит, шпинель, волластонит и пр.) – до 10-20 мкм. Силикатный расплав при получении пеностекла или гранулированного пеностекла не имеет кристаллических включений неорганического происхождения. Стабилизация пор в пеностекле осуще-

ствляется зернами графита, входящими в состав технической сажи, антрацита, кокса, размер которых на порядок (и более) меньше, чем размеры упомянутых кристаллов. Средняя толщина межпоровой перегородки в пеностекле плотностью  $200 \text{ кг/м}^3$  и гранулированном пеностекле аналогичной плотностью не превышает  $1 \text{ мкм}$  (толщина отдельных стенок, наименьшего размера, составляет  $100\text{-}300 \text{ нм}$ ). Поэтому кристаллы исходных пород и новообразований не вписываются в перегородку пеностекла. Их появление крайне нежелательно, поскольку они являются одной из причин разрушения перегородок. Это основная причина более высокой прочности гранулированного пеностекла с насыпной плотностью менее  $200 \text{ кг/м}^3$  по сравнению с керамзитовым гравием такой же плотности.

Для пористых материалов предложено большое количество всевозможных формул, выражающих зависимость их прочности от пористости.

Для материалов с общей пористостью более  $70 \%$  наиболее подходящей является формула, предложенная С.М. Ицковичем:

$$R = \rho^2 R_0 / \rho_0^2 = K \rho^2, \quad (4.3)$$

где  $R$  и  $\rho$  – прочность и плотность пористого материала;  $R_0$  и  $\rho_0$  – прочность и плотность твердой фазы без пор;  $K = R_0 / \rho_0^2$  – коэффициент, который характеризует структурные особенности твердой фазы (влияние структуры на взаимосвязь между прочностью и плотностью материала). Данный коэффициент предлагается называть структурным фактором пористого материала.

Примем прочность силикатного стекла равной  $500 \text{ МПа}$ , а плотность –  $2400 \text{ кг/м}^3$ , тогда прочность пеностекла плотностью  $250 \text{ кг/м}^3$ , вычисленная по формуле (4.3), будет  $5,43 \text{ МПа}$ , что, примерно, соответствует прочности влагозащитного пеностекла. По данным В.Г. Довжика, показатель прочности пористого заполнителя, полученный испытанием путем сдавливания в цилиндре по ГОСТ 9758-86, в  $4,5$  раза меньше показателя прочности, полученного испытанием на сжатие кубика из этого материала. Поэтому прочность гранулированного пеностекла аналогичной структуры будет равна  $R_k^H = R / 4,5 = 5,43 / 4,5 = 1,2 \text{ МПа}$ . Насыпная плотность заполнителя не превысит:  $0,58 \cdot 250 \approx 150 \text{ кг/м}^3$ .

Для материалов с меньшей плотностью (пористость меньше  $60 \%$ ) многие исследователи рекомендуют применять формулу Кингери – Рышкевича:

$$R = R_0 \exp(-K_1 P), \quad (4.4)$$

где  $K_1$  – эмпирический коэффициент, определяемый для данного материала, отличающегося конкретным фазовым составом и конкретной структурой.

турой. Например, для фарфора  $K_1=3,8$ ; для керамики, изготовляемой из иллитовой глины,  $K_1 \approx 2,0$ .

Для материалов с пористостью меньше 25 %, по данным А.И. Августинника, можно пользоваться следующей формулой:

$$R = R_0 (1 - 1,5\Pi). \quad (4.5)$$

В формулах (4.4; 4.5) пористость « $\Pi$ » дана в долях единицы.

## 4.2. Кристаллическая фаза пористых заполнителей

Кристаллами называют вещества, которым свойственно упорядоченное расположение частиц в строго определенных точках пространства, образующих кристаллическую решетку. Эта упорядоченность позволяет экспериментально и теоретически полностью изучить структуру твердого состояния и явления, связанные с природой сил взаимодействия в кристаллических телах.

Для каждого кристалла характерна анизотропность и резко выраженная температура перехода в жидкое состояние. Кристаллы характеризуются внешней симметрией в расположении частиц, которая выражается наличием трех элементов симметрии: центра, оси и плоскости симметрии. Центр симметрии – точка, делящая пополам все соединительные между внешними поверхностями кристалла прямые линии, проведенные через нее по любому направлению. Ось симметрии – это такая линия, при повороте вокруг которой на определенный угол получается полное совпадение нового положения с прежним. Плоскость симметрии делит кристалл на две части, относящиеся друг к другу, как предмет к своему зеркальному отражению. Чем больше элементов симметрии, тем выше внешняя симметрия кристалла. Идеально симметричной фигурой является шар.

В настоящее время все многообразие кристаллических форм по сочетанию элементов симметрии (сингонии) сводится к семи типам: правильная (кубическая), тетрагональная, гексагональная, тригональная, ромбическая, моноклинная и триклинная. Кристаллы низшей сингонии характеризуются меньшей симметрией; кристаллы более высокой категории сингонии имеют более совершенную форму кристаллической решетки и, следовательно, являются более устойчивыми в определенных условиях существования.

Для многих веществ в кристаллическом состоянии характерен полиморфизм, т.е. способность вещества существовать в виде нескольких кристаллических структур с различными свойствами. Полиморфизм простых веществ называется аллотропией. Известны полиморфные модификации углерода (алмаз, графит), кварца ( $\alpha$ -кварц,  $\beta$ -кварц), железа, вольфрама и др.

В своей практической деятельности мы имеем дело с реальными кристаллами, которые отличаются от идеальных нарушениями (дефектами) кристаллической решетки, образующимися в результате изменения равновесных условий роста кристаллов, захвата примесей при кристаллизации, а также под влиянием различного рода внешних воздействий.

В табл. 4.4 показан средний фазовый состав некоторых пористых заполнителей, который позволяет более ощутимо представить структуру их твердой составляющей.

В общем случае кристаллическая фаза пористых заполнителей складывается из разрозненных кристаллов, часть которых относится к природным – первичным кристаллам, а часть – к новообразованиям, возникшим в период формирования пиропластической массы – сложного образования, состоящего из расплава и твердых включений (первичных кристаллов – кварца, некоторых полевых шпатов и вторичных – муллита, шпинелей и пр.), а также при охлаждении гранул (магнетита, гематита, волластонита и пр.).

Некоторые важные свойства минералов (кристаллов), входящих в состав пористых заполнителей, по данным [1], представлены в табл. 4.5

Т а б л и ц а 4.4

Заполнитель	Преобладающая фаза	Второстепенная фаза	Редкая фаза
Керамзит	Кислое алюмосиликатное стекло, аморфизованное глинистое вещество, кристаллы гематита в поверхностном слое гранул	Кварц, гематит, мелилит, шпинель, магнетит, полевые, шпаты, муллит	Пироксены, амфиболы, слюды
Аглопорит, зольный гравий	Кислое алюмосиликатное стекло, аморфизованное глинистое вещество, кварц	Муллит, магнетит, гематит, кристобалит, псевдоволластонит, полевые шпаты	Пироксены, шпинель, геленит, кордиерит, карборунд
Вспученный вермикулит	Флогопит, биотит, обезвоженные гидрослюды, аморфизованный вермикулит	Форстерит, шпинели, лейцит, энстатит	Кордиерит, магнетит, гематит
Вспученный перлит	Кислое алюмосиликатное стекло	Кварц, кристобалит, тридимит, полевые шпаты, пироксены, магнетит	Шпинели, слюды, амфиболы
Шлаковая пемза	Мелилит, псевдоволластонит, ранкинит, пироксены	Анортит, основное силикатное стекло, сульфиды железа и марганца, мервинит, монтичеллит, магнетит	Кальцит, гипс, РО-фаза, амфиболы, гематит, апатит, флюорит, силикокарнит

Легкие пористые заполнители с насыпной плотностью менее 300 кг/м<sup>3</sup> получают из силикатного стекла (бой строительного и тарного стекла);

топливных шлаков жидкого удаления определенного химического состава, при котором не происходит кристаллизация расплава и стекловидной фазы; из некоторых глин, преимущественно монтмориллонитового состава с небольшим содержанием кварцевых включений.

При обжиге монтмориллонитовых и иллитовых глин глинистая фракция практически полностью переходит в расплав.

Тонкодисперсные примеси (до 1 мкм) таких минералов как слюды, продукты диссоциации карбонатов, кварц, полевой шпат, также переходят в расплав; более крупные частицы лишь частично растворяются в расплаве. У пылеватых зерен многих минералов размером от 10 до 50 мкм поверхностная зона расплавляется в силикатном расплаве. Некоторые остатки зерен, не перешедшие в расплав, вписываются в перегородки между порами без ухудшения микроструктуры керамзита. Большая часть крупных зерен, более 10 мкм, либо разрывает стенки пор, делая структуру заполнителя с крупными, сообщающимися порами, либо способствует увеличению толщины межпоровой перегородки, благодаря чему они способны вписаться в нее.

Т а б л и ц а 4.5

Название и состав минерала	Сингония	Габитус, оптическая ориентировка	Окраска в шлифе	Твердость по Моосу
1	2	3	4	5
<b>Элементы, карбиды, сульфиды</b>				
Графит С	Гексагональная	Листочки, зерна	Черная, серая	1-2
Карборунд $\beta$ -SiC	Кубическая	Кубы, октаэдры	Бесцветная	9
Ольдгамит CaS	Кубическая	Кубы, дендриты	Бесцветная	4
Троилит FeS	Гексагональная	Зерна	Желтая	4
Алабандин MnS	Кубическая	Кубы, октаэдры	Бурая, черная	4
<b>Оксиды</b>				
Вюстит FeO	Кубическая	Зерна	Серая	5-6
Периклаз MgO	Кубическая	Кубы, октаэдры	Бесцветная	5,5
Известь CaO	Кубическая	Кубы, октаэдры	Бесцветная	6
Гематит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тригональная	Пластинки	Желтая	5-6
Кварц ( $\beta$ ) SiO <sub>2</sub>	Тригональная	Зерна	Красный → коричневый	6
Кристобалит ( $\beta$ ) SiO <sub>2</sub>	Тетрагональная	Сферолиты, дендриты	Дендритные кристаллы	7
Тридимит ( $\beta$ ) SiO <sub>2</sub>	Ромбическая	Сферолиты	Сферолиты	6,5
<b>Шпинели (группа)</b>				
Магнезиальная MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кубическая	Октаэдры	Бесцветная	8
Герцинит FeOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кубическая	Зерна	Зеленый	7,5 - 8
Магнезиоферрит MeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кубическая	Октаэдры	Коричневато-черный	6-6,5

Продолжение табл. 4.5

1	2	3	4	5
Магнетит $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Кубическая	Октаэдры	Серо-стальной	6
<b>Соли – не силикаты</b>				
Флюорит $\text{CaF}_2$ ,	Кубическая	Зерна	Бесцветный	4
Кальцит $\text{CaCO}_3$	Тригональная	Ромбоэдры	Бесцветный	3
Ангидрит $\text{CaSO}_4$	Ромбическая	Призмы	Бесцветный	3
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	Призмы, таблички	Бесцветный	1,5
Апатит $3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$	Гексагональная	Шестигранные призмы	Бесцветный	5
<b>Силикаты островные и кольцевые 5-8</b>				
Белит $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Моноклинная	Копьевидные кристаллы	Бесцветный	5-6
$\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,	Ромбическая	Призмы	Бесцветный	5-6
Мервинит $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Моноклинная	Таблички	Бесцветный	6
Монтichelлит $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Ромбическая	Призмы, таблички	Бесцветный	5-5,5
Железистый монтichelлит $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	Ромбическая	Иглы и призмы	Желтый	5
<b>Оливины (группа)</b>				
Форстерит $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Ромбическая	Зерна	Бесцветный	6,5-7
Ранкинит $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Моноклинная	Зерна, призмы	Бесцветный	5-6
Куспидин $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}$	Моноклинная	Зерна	Бесцветный	5-6
Силикокарнотит $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	Ромбическая	Призмы, пластинки	Бесцветный	4-5
Кордиерит $2\text{MeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Гексогональные	Шестигранные призмы	Бесцветный	7
<b>Мелилиты (группа)</b>				
Геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Тетрагональные	Призмы, пластинки	Бесцветный	5,5
Окерманит $2\text{CaO} \cdot \text{MeO} \cdot 2 \text{SiO}_2$	Тетрагональные	Призмы и таблички	Бесцветный	5,5
Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Ромбическая	Иглы, зерна	Бесцветный	6
<b>Силикаты цепочечные</b>				
Волластонит $\beta\text{-CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$ ,	Триклинные	Призмы, иглы	Бесцветный	5
Псевдоволластонит $\alpha\text{-CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	Триклинные	Призмы, иглы	Бесцветный	5
<b>Пироксены ромбические (группа)</b>				
Энстатит $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Ромбическая	Таблички, призмы	Бесцветный	5-6

Окончание табл. 4.5

1	2	3	4	5
Гиперстен $\text{MeO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Ромбическая	Призмы, зерна	Светло-зеленый	5
<b>Пироксены моноклинные</b>				
Клинноэнстатит $\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$	Ромбическая	Таблички, призмы	Бесцветный	6
Диопсид $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$	Ромбическая	Призмы	Бесцветный	6-7
Геденбергит $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2 \text{SiO}_2$	Ромбическая	Призмы	Светло-зеленый	5-6
Эгирин $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$	Ромбическая	Призмы, иглы	Зеленый	6,5
Авгит $\text{CaO} \cdot 2 (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$	Ромбическая	Призмы и таблички	Зеленый	5,5
<b>Силикаты листовые</b>				
Мусковит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	Пластинки и листочки	Бесцветный	2-2,5
Гидромусковит (состав непостоянный)	Моноклинная	Пластинки и листочки	Бесцветный	2-2,5
Флогопит $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	Пластинки и листочки	Бесцветный	2-2,5
Гидрофлогопит (состав непостоянный)	Моноклинная	Пластинки и листочки	Бесцветный	2-2,5
Биотит $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	Пластинки и листочки	Зеленый	2-2,5
Гидробиотит (состав непостоянный)	Моноклинная	Пластинки и листочки	Коричневый	2 - 2,5
<b>Силикаты каркасные</b>				
Лейцит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	Триклинная	Зерна	Бесцветный	5,5 - 6
Ортоглаз $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	Моноклинная	Зерна	Бесцветный	6
<b>Плагиоглазы</b>				
Альбит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	Триклинная	Зерна	Бесцветный	6,5
Анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Триклинная	Призмы	Бесцветный	6

Вспученная гранула пористого заполнителя плотностью менее  $0,5 \text{ кг/дм}^3$  при температурах вспучивания подобна пене, являющейся, по существу, коллоидной системой, дисперсной фазой которой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой – жидкость, в нашем случае – силикатный расплав. Пузырьки в пене прижаты друг к другу и разделены тонкими прослойками дисперсионной среды. Стенки, разделяющие поры, соединяются, образуя утолщения, называемые треугольниками Плато.



Крупные зерна размером более 10 мкм, представленные обычно кварцем, при небольшом количестве могут располагаться в углах соприкосновения пор. Плато установил, что в одном месте соединяются всегда три пенные пленки (три стенки пузырьков), которые образуют углы около 120°. Вследствие этого возникает капиллярное давление, вызывающее отсос жидкости из пленок к утолщенным местам соединений, и пенные пленки постепенно утончаются. Поэтому через некоторое время, различное для жидкостей разной вязкости, пенные пленки достигают очень малой толщины. Пузырьки приобретают форму многостенных клеток-сот. В таком состоянии пена долго находиться не может. Наружные, наиболее тонкие, пленки через некоторое время начинают рваться одна за другой, и пена постепенно разрушается.

Для образования и стабилизации пены в жидкость вводят поверхностно-активные вещества. Адсорбционные слои, образуемые поверхностно-активными веществами, стабилизируют пенную пленку и замедляют вытекание из нее жидкости. Вещества, стабилизирующие пены, называют пенообразователями или пеностабилизаторами. Они бывают двух типов: те, которые дают малоустойчивые пены со временем жизни до нескольких десятков секунд, и те, которые образуют стабильные пены, – их называют детергентами, со временем жизни порядка минут и часов. По данным Б.К. Демидовича, наилучшими пенообразователями для силикатного расплава являются (в порядке возрастания положительного эффекта): тонко измельченные антрацит, кокс, сажа.

Главный фактор, влияющий на устойчивость пены, – это концентрация стабилизатора на поверхности пленок. При очень малых концентрациях стабилизатора устойчивость пены невелика. С повышением концентрации стабилизатора устойчивость пены растет, достигая максимума при некоторой величине, специфической для каждого детергента. Последующее увеличение концентрации детергентов не ведет к повышению устойчивости пены.

Высказанные соображения помогают более четко понять механизм взаимодействия твердых включений разного качества с силикатным расплавом. Очевидно, что размер (диаметр) твердого включения не должен быть больше половины толщины разделительной стенки в наиболее тонком месте. Только в этом случае возможно беспрепятственное перемещение внутрипластинчатого расплава в пластинке. В том случае, когда диаметры твердых включений, внесенных в расплав, имеют большую величину, чем толщина стенки, они тормозят развитие элементов ячеек (уменьшают их вспучивание), поскольку возрастает необходимость дополнительных порций расплава на залечивание дефектов в стенках пузырей. Чем больше размер кристаллов и выше их концентрация, тем выше вероятность разрыва пленок, слияния пор. Структура пористого заполнителя получается рваной с сообщающимися порами. Заполнитель с такой структурой от-

личается высоким водопоглощением и низкой прочностью. При затвердевании расплава кристаллы, зафиксированные в стенках пор, являются концентраторами напряжений, и это также снижает прочность заполнителя.

Кристаллы кварца, муллита, шпинели, магнетита и пр. хорошо смачиваются расплавом, и поэтому они располагаются в стенках пузырей.

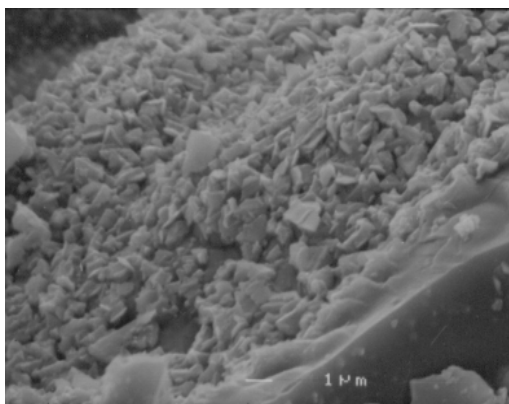


Рис. 4.2. Поверхность шлакозита, покрытая зернами гематита

Частицы сажи, молотых антрацита и кокса плохо смачиваются и выдавливаются расплавом на внутреннюю поверхность газовых пузырьков, и, как было сказано выше, являясь детергентами, стабилизируют пену. Углерод, в виде сажи, кокса или антрацита, является главным пенообразователем (газообразователем) таких материалов как стеклозит, шлакозит, керамзит.

Кристаллизация гематита на поверхности гранул, безусловно, увеличивает и толщину корочки, и плотность гранул, но образующаяся корочка предотвращает слипание гранул друг с другом. С этой точки зрения, данное явление следует считать положительным, поскольку отпадает необходимость в применении специальных мер по предотвращению слипания гранул в процессе обжига, например, метода «опудривания» гранул огнеупорным порошком.

Многочисленные исследования показывают, что устойчивая пленка из кристаллов гематита на поверхности гранул образуется при содержании оксидов железа в алюмосиликатном расплаве более 5%.

Влияние кристаллической фазы на свойства заполнителей с насыпной плотностью более 500 кг/м<sup>3</sup>: средняя толщина межпоровых стенок заполнителей с насыпной плотностью 700-800 кг/м<sup>3</sup>; толщина стенок превышает 150 мкм. Поэтому в стенках пор этих заполнителей размещаются, практически, все зерна кристаллических новообразований и кварца, которые могут находиться в глинах, отходах угледобычи и углеобогащения, шлаках и золах ТЭС.

Общее содержание кристаллической фазы зависит от состава керамической массы, количества и химической активности плавней, газовой среды, температуры, длительности обжига и выдержки материала при максимальной температуре. Достигая 40-70 % (оптимальное содержание 50-60 %) от общего объема твердой фазы, кристаллическая фаза оказывает существенное влияние на физико-технические свойства заполнителей.

Весьма активной составляющей кристаллической фазы является остаточный кварц. Содержание кварца в твердой фазе заполнителя высокой прочности изменяется от 20 до 26 %. Размер зерен кварца колеблется в среднем от 2-3 до 120-150 мкм, средний размер зерен кварца не превышает

10-25 мкм. Обычно поверхность зерен кварца оплавлена и разъедена полевошпатовым расплавом. При наличии активного полевошпатового расплава и достаточной температуре обжига ширина (толщина) каймы оплавления зерен остаточного кварца составляет 2-5 мкм. Зерна размером менее 2 мкм, как правило, переходят в расплав.

Установлено, что кварцевые зерна и стекловидная составляющая испытывают равномерное во всех направлениях растяжение: радиальные напряжения во всей области являются растягивающими; тангенциальные напряжения в стеклофазе на границе с кварцевым зерном являются сжимающими. Специальными исследованиями и обработкой результатов с помощью уравнений, характеризующих напряженное состояние и радиальные деформации, определены величина и распределение напряжений в кварцевой составляющей и окружающей стеклофазе. По мере удаления от кварца они уменьшаются, проходят через нуль и на границе области становятся растягивающими. Образующиеся микронапряжения прямо пропорциональны содержанию остаточного кварца. Эти напряжения пропорциональны общей поверхности всех зерен кварца в единице объема черепка и проявляются в наибольшей мере, когда радиус зерен кварца в три раза больше толщины растворенного слоя. Поэтому наиболее опасным местом является межфазная граница соприкосновения зерен кварца со стеклофазой.

Выше отмечалась способность кварца к модификационным превращениям в зависимости от температурных условий. При переходе из одной модификации в другую, например,  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц,  $\alpha$ -кварца в  $\alpha$ -кристобалит, объемные изменения составляют 0,6-19,8%.

Влияние остаточного кварца на показатели физико-технических свойств изделий велико и разносторонне. Оно зависит от количества кварца и размера его зерен. При содержании кварца 22-28 % он способствует повышению прочности заполнителей. В больших количествах кварц снижает прочность и особенно термическую стойкость, так как обладает более высоким коэффициентом термического расширения, чем стекловидная фаза.

Не только количество, но и размер зерен кварца оказывает влияние на свойства изделий. Так, при размере зерен кварца до 10 мкм напряжения между ними и стекловидной фазой составляют 10 МПа. С увеличением зерен кварца до 20 мкм за счет разности коэффициентов термического расширения стеклофазы и кварца напряжения между стекловидной фазой и кварцем возрастают до 30 МПа. Для сравнения отметим, что напряжения между стеклофазой и муллитом составляют всего 0,5-1,2 МПа. Зерна кварца размером более 10-30 мкм теряют частично прочность вследствие температурных превращений и растрескивания под действием напряжений, что уменьшает прочность заполнителей.

Отрицательное влияние на прочность заполнителя оказывают кристобалит и гематит. Образование кристобалита и гематита в процессе обжига снижает прочность заполнителя. При образовании кристобалита из аморф-

ного кремнезема возникают крупные каналные проницаемые поры, значительно ослабляющие структуру керамических изделий. Согласно [2], превращение аморфного кремнезема, равно как и ввод в массу искусственно приготовленного кристобалита, уменьшает прочность керамических изделий. Микроскопические исследования обожженных при различных температурах образцов с добавкой аморфного кремнезема показали, что последний замещается кристобалитом, а между кристаллами образуются поры. С повышением температуры содержание кристобалита увеличивается, при этом увеличиваются и размеры пор. При вводе предварительно полученного кристобалита плотность и прочность изделий также снижаются. Особенность структуры образцов с добавкой кристобалита – наличие трещин. Зерна искусственно введенного кристобалита в керамическом материале окружены концентрическими трещинами, образовавшимися в результате его превращений, что обуславливает разрыхление структуры материала, снижение его плотности и прочности.

#### 4.3. Аморфная фаза пористых заполнителей

Аморфная фаза является одним из физических состояний твердых тел и характеризуется двумя особенностями. Во-первых, свойства таких веществ при обычных условиях не зависят от выбранного направления, т.е. они изотропны. Во-вторых, при повышении температуры происходит размягчение аморфного вещества и постепенный переход его в жидкое состояние. Точное значение температуры плавления отсутствует.

Общим для кристаллического и аморфного состояний веществ является отсутствие поступательного перемещения частиц и сохранение только их колебательного движения около положения равновесия. Различие между ними состоит в наличии геометрически правильной решетки у кристаллов и отсутствии дальнего порядка в расположении атомов у аморфных веществ.

Аморфное состояние вещества, по сравнению с кристаллическим, всегда менее устойчиво и обладает избыточным запасом внутренней энергии. В связи с этим, при определенных условиях, самопроизвольно осуществляется переход из аморфного состояния в кристаллическое.

Твердые тела в аморфном состоянии можно получить двумя путями. Первый путь – быстрое охлаждение расплавов кристаллических веществ, преимущественно ионного и ковалентного строения. Типичные представители таких аморфных тел – силикатные стекла, битумы, смолы и пр.

Второй путь – диспергация кристаллических структур. В результате диспергации кристаллических тел образуются аморфизованные дисперсии в виде коллоидов и растворов. Разрушаясь или конденсируясь, дисперсии изменяют свое агрегатное состояние. Пересыщенные растворы, например, могут превратиться в гель и образовать полимер или кристаллизоваться.

Основной разновидностью аморфного состояния вещества является стеклообразное, которое занимает как бы промежуточное положение между кристаллическим и жидким. Упругость формы делают стекло сходным с кристаллическими телами; отсутствие симметрии в структуре, изотропность – с жидкостью.

Многие природные и искусственные каменные материалы в своем составе содержат и кристаллическую, и стекловидную фазы. Соотношение между объемами кристаллической и стекловидной фазами, а также их взаимное расположение оказывают огромное влияние на свойства материалов, имеющих такую структуру. Типичными представителями подобных материалов являются пористые заполнители, ситаллы, фарфор и другие керамические материалы.

В легких пористых заполнителях (насыпной плотностью менее  $300 \text{ кг/м}^3$ ) содержание стекловидной фазы составляет 85-98 %. Получить легкие заполнители с меньшим содержанием стеклофазы невозможно. В заполнителях с насыпной плотностью  $500 \text{ кг/м}^3$  и более стекловидная фаза также присутствует, но ее роль в формировании требуемой структуры заполнителя несколько иная. Остановимся на этом более подробно.

Соотношение кристаллической и стекловидной фаз оказывает большое влияние на физико-технические свойства заполнителей. Распределяясь между кристаллами и зернами минералов в виде тончайших пленок, она обеспечивает их прочную связь и высокие физико-технические свойства. Количество стекловидной фазы у заполнителей указанной плотности изменяется в широких пределах: от 40-60 % до 15-20 %. Излишек стекловидной фазы, как и ее недостаток, снижает прочность и термостойкость заполнителей. Оптимальным, с точки зрения получения заполнителей высокой прочности, по объему можно считать содержание стекловидной фазы порядка 35-45 %.

Стекловидная фаза не только является связующей для остальных не стекловидных компонентов черепка, она участвует в процессах образования новых кристаллических фаз при обжиге и охлаждении заполнителей. Различают два вида кристаллизации стекла: неравномерную, происходящую только на поверхности, либо в отдельных случайных точках объема, и равномерную, – происходящую одновременно во всем объеме при наличии громадного числа предзародышевых центров (порядка  $10^{12}$  центров и более в каждом случае). Второй вид кристаллизации ведет к постепенному перерождению однородного стекла в поликристаллическое микрогетерогенное тело. Такие поликристаллические тела резко отличаются по свойствам и по структуре от исходных стекол. Они получили в настоящее время большое практическое значение и названы ситаллами или пирокерамами. Ситаллы в несколько раз прочнее стекол и имеют высокую устойчивость к температурным перепадам.

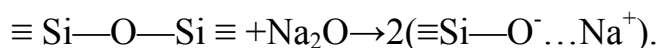
Появление кристалликов в стеклообразующем расплаве чувствительно отражается на вязкости. Как правило, вязкость при этом резко возрастает с течением времени. В результате развития процесса кристаллизации вязкость размягченных стекол может возрастать и с повышением температуры. Каждой температуре, лежащей между линиями ликвидуса и солидуса, отвечает своя равновесная структурная вязкость. В общем случае кристаллизационные способности стекол зависят от следующих факторов: степени связности кремнекислородного каркаса, координационного состояния и валентности катионов. Рассмотрим влияние этих факторов более подробно.

Степень связности кремнекислородного каркаса: как известно, оксид  $\text{SiO}_2$  в расплаве и стекле существует в форме тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , которые в зависимости от того, в каком количестве находятся в стекле компоненты  $\text{Me}_2\text{O}$  и  $\text{MeO}$ , обладают разными свойствами, поскольку мостиковый («двусвязный») кислород отличается по свойствам от не мостикового («односвязного») кислорода. Другими словами, свойства  $[\text{SiO}_4]$  тетраэдров зависят, в первую очередь, от степени связности кремнекислородного каркаса. Мерой степени связности служит коэффициент  $f_{\text{Si}}$ , равный отношению числа атомов кремния к числу атомов кислорода  $f_{\text{Si}} = \text{Si}/\text{O}$ , или обратная величина – кислородное число  $R = \text{O}/\text{Si}$ .

Чистое кварцевое стекло нацело состоит из тетраэдров, у которых каждая из кислородных вершин является общей для двух соседних тетраэдров. Внутри тетраэдра располагается «молекула»  $\text{SiO}_2$ . Каждая «молекула»  $\text{SiO}_2$  состоит из одного иона кремния и четырех равноотстоящих от  $\text{Si}^{4+}$  половинок двусвязных ионов кислорода. При введении в кварцевое стекло первых порций окислов  $\text{Me}_2\text{O}$  или  $\text{MeO}$  одна вершина у части  $[\text{SiO}_4]$  тетраэдров «ослабляется», так как по соседству с некоторыми ионами кислорода с одной стороны оказываются ионы  $\text{Me}^{2+,1+}$ , обладающие более слабым силовым полем, чем  $\text{Si}^{4+}$ . Количество таких тетраэдров возрастает по мере увеличения содержания в стекле окислов  $\text{Me}_2\text{O}+\text{MeO}$ . Скелет стекла, имеющего состав  $(\text{Me}_2\text{O}+\text{MeO})_2\text{SiO}_2$ , т.е. содержащего округленно 67% мол.  $\text{SiO}_2$  в среднем, нацело строится из тетраэдров с одной «ослабленной» вершиной. Этот процесс изменения характера кремнекислородного скелета стекла и находит свое отражение на свойствах  $\text{SiO}_2$  в стекле. Введение в кварцевое стекло окислов  $\text{Me}_2\text{O}$  и  $\text{MeO}$  приводит к легкому искажению  $[\text{SiO}_4]$  тетраэдров в сторону их уплотнения. Благодаря «ослаблению» одной вершины резко возрастает способность  $[\text{SiO}_4]$  к колебательным движениям.

При дальнейшем добавлении окислов  $\text{Me}_2\text{O}$  и  $\text{MeO}$  к стеклу сверх 33% «ослабляется» вторая вершина тетраэдров, потом третья и, наконец, четвертая. Описанная картина изменения структуры кремнекислородного каркаса и самого  $[\text{SiO}_4]$  – тетраэдра при введении в кварцевое стекло окислов одно- и двухвалентных элементов выражает идеализированное,

среднее состояние системы, взятой в целом. Изменение степени связности Si—O каркаса особенно резко сказывается на вязкости стекол и на других зависящих от вязкости свойствах. В системе Na<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub> вязкость падает на восемь порядков с уменьшением  $f_{Si}$  от 0,5 до 0,4. Вязкость кремнезема при 1400° равна 10<sup>9</sup> Па·с, а бисиликата Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> всего лишь 2,8·10<sup>2</sup> Па·с. Флюсующее действие окислов объясняется разрывом мостиков Si—O—Si:



Пр и м е ч а н и е . Символ « $\equiv$ » означает связь Si с тремя атомами кислорода.

От степени связности кремнекислородного каркаса зависит состояние структурного кислорода в стекле, его активность. Повышение активности кислорода при добавлении к стеклу окислов Me<sub>2</sub>O и MeO сверх 33 % достаточно резко уменьшает химическую стойкость стекла, резко повышает его растворимость в основаниях и даже в воде.

Координационное состояние катионов принимается в кристаллохимии как главнейший и руководящий принцип, лежащий в основе теории строения кристаллических силикатов и других ионных соединений. Зависимость свойств кристаллических ионных соединений от их структуры обуславливается, в первую очередь, координационными числами катионов относительно ионов кислорода.

Координационные полиэдры, образованные катионами с интенсивным электрическим полем (малый радиус, высокий заряд) являются настолько прочными, что и в стекле они сохраняют свою определенность. Таковы полиэдры [MeO<sub>к</sub>], где Me = Si<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и др. Одним из условий образования прочного стеклообразного каркаса является наличие сильных направленных связей (больше 330 кДж), следовательно, координационное число стеклообразующих катионов должно быть возможно малым.

Вызванное теми или иными причинами изменение координационных чисел катионов, входящих в определенные структурные группы [MeO<sub>к</sub>], резко сказывается на свойствах стекла. Один и тот же элемент по-разному окрашивает стекло, придает ему разные химические и другие свойства в зависимости от того, в каком координационном состоянии относительно кислорода он находится.

Экспериментальные данные и результаты структурных исследований дают основание утверждать, что учение о координации и взаимозамещаемости ионов в кристаллических силикатах может быть перенесено в общей форме, но с некоторыми особенностями, и на стеклообразное состояние силикатов.

Природа окиси алюминия при вхождении последней в щелочное силикатное стекло претерпевает глубокое изменение. Координационное число алюминия в корунде равно 6, а при вхождении в щелочное стекло координационное число катиона Al<sup>3+</sup>, как правило, снижается с 6 до 4. В

присутствии крупных катионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  создаются благоприятные возможности для изоморфного замещения в решетке кристаллических силикатов ионов  $Si^{4+}$  на ионы  $Al^{3+}$ . Катионы малого радиуса ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и др.), напротив, препятствуют этому процессу.

Способность алюминия к переходу в стекле из одной координации в другую определяется не только природой компонентов  $MeO$ , но и соотношением  $(MeO+Me_2O)/Al_2O_3=\psi_{Al}$ . Недостающее в системе  $Al_2O_3-SiO_2$  количество кислорода, необходимое для построения  $[AlO_4]$ , изоморфных  $[SiO_4]$  – тетраэдров, компенсируется активными окислами  $MeO$  и  $Me_2O$ . К активным  $MeO$  и  $Me_2O$  относятся  $K_2O$ ,  $Na_2O$  и  $CaO$ . Окислы  $BeO$ ,  $MgO$ ,  $FeO$  не способны переводить алюминий в четверную координацию.

Согласно современным представлениям, ионы железа могут:

- замещать группы  $[SiO_4]$ , т.е. выступать в роли стеклообразователей с координационным числом 4;
- выступать в роли модификаторов, замещая активные  $K_2O$ ,  $Na_2O$  и  $CaO$ ;
- образовывать окислы или щелочные ферриты в коллоидно-дисперсном состоянии и выполнять роль катализаторов кристаллизации.

Большинство исследователей считают, что четверная координация ионов железа и замещение  $[SiO_4]$  на  $[FeO_4]$  возможны до тех пор, пока недостающее в системе  $Fe_2O_3-SiO_2$  количество кислорода, необходимое для построения  $[FeO_4]$ , компенсируется активными окислами  $K_2O$ ,  $Na_2O$  и  $CaO$ . В случае недостатка  $K_2O$ ,  $Na_2O$  и  $CaO$  ион железа приобретает шестерную координацию.

Таким образом, строение силикатных алюминий железосодержащих стекол в связи с двойственным положением в них как ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , так и ионов  $Al^{3+}$  представляется достаточно сложным. Согласно А.П. Найдену, координационное состояние ионов железа и алюминия зависит от содержания в стекле оксидов щелочей. При отношении  $(Fe_2O_3+Al_2O_3)/(K_2O+Na_2O+CaO)<1$ , ионы железа связываются в тетраэдрические комплексы, которые равноценны алюминий тетраэдрическим комплексам, и поэтому могут «соосаждаться» вместе. Если  $(Fe_2O_3+Al_2O_3)/(K_2O+Na_2O+CaO)\geq 1$  и ионы алюминия прочно связывают немостиковые ионы кислорода, ионы железа переходят в положение модификаторов. Этот переход сопровождается изменением некоторых свойств железосодержащих стекол: повышается электропроводность, появляется электромагнетизм. В тех случаях, когда  $Al_2O_3/(K_2O+Na_2O+CaO)\gg 1$ , не только ионы железа, но и ионы алюминия переходят в шестерную координацию, и в стекле возникают смешанные группировки  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  в октаэдрическом положении, которые при последующей термической обработке дают начало различным кристаллическим соединениям.



Вопросам кристаллизации железосодержащих стекол посвящено достаточно большое количество исследований. Несмотря на имеющиеся противоречия относительно влияния концентрации двух- и трехвалентного железа на характер кристаллизации стекол, большинство авторов отмечает ведущую роль ионов  $Fe^{3+}$  в формировании кристаллической структуры стекла. В частности, отмечается, что характер кристаллизации железосодержащих стекол зависит от отношения  $FeO/F_2O_3$ . Например, в стеклах, содержащих оксиды кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия и натрия, объемная кристаллизация стекол происходит тогда, когда  $F_2O_3/FeO > 3$ . При  $3 > F_2O_3/FeO \geq 2,22$  происходит только поверхностная кристаллизация.

Значительное влияние на характер кристаллизации оказывает и общая концентрация окислов железа. В стеклах системы  $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-F_2O_3-R_2O$ , содержащих 9-12 % окислов железа, кристаллизация имеет крупнозернистый поверхностный характер, а наибольшую склонность к объемной кристаллизации обнаруживают стекла с содержанием окислов железа более 12 %.

Касаясь вопроса механизма кристаллизации железосодержащих стекол, наиболее распространенным в настоящее время является представление о расслаивающем действии ионов железа на стекла. Образование двух жидкостей, у которых одна обогащена кремнеземом, а другая оксидом железа, облегчает протекание процесса кристаллизации. При этом железосодержащая фаза, выделяющаяся либо в виде капель, либо в виде непрерывной фазы, является менее устойчивой по сравнению с силикатной, и образует в стекле зародыши в виде герценита, маггелита, магнетита, магнезиоферрита.

В восстановительной среде ионы железа находятся в двухвалентной форме. Поэтому в центральных частях структуры пористых заполнителей, формировавшейся в восстановительной среде, они имеют шестерную координацию. Кристаллизационная способность силикатных стекол резко возрастает, если суммарное содержание молей  $Fe_2O_3+TiO_2+Al_2O_3$  превышает 0,25  $SiO_2$ .

В большинстве природных силикатов титан находится в октаэдрической координации. Однако в щелочных минералах – в гранатах и пироксенах, амфиболах и слюдах – титан может изоморфно замещать кремний в тетраэдрической координации; изоморфная замещаемость  $Si^{4+}$  на  $Ti^{4+}$  увеличивается с повышением температуры и увеличением щелочности среды.

Неопределенным является понятие о координационных числах в стекле в отношении катионов со слабым силовым полем –  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Ca^{2+}$  [3]. Даже в кристаллических силикатах наблюдается сильное искажение образованных ими координационных полиэдров. В стеклообразных системах существование более или менее правильных структурных групп, имеющих в центре названные ионы, вообще, следует признать

весьма маловероятным. Поэтому можно считать, что «кислородное окружение» этих катионов в стеклах не претерпевает принципиального (скачкообразного) изменения. Здесь возможно лишь постепенное, мало эффективное изменение «кислородного окружения» с изменением состава и свойств [3].

Кристаллизационная способность алюмосиликатных систем помимо отмеченных факторов зависит от «теплового прошлого стекла», которое принято разделять на три стадии: «историю плавления» (температурно-временные условия образования силикатного расплава), режим охлаждения расплава, включая состояния газовой среды (окислительная или восстановительная), в которой охлаждается система, и «вторичную тепловую историю», связанную с повторной тепловой обработкой.

#### 4.4. Влажностные деформации искусственных пористых заполнителей

Истинные представления о процессе водопоглощения и водоотдачи искусственных пористых заполнителей важны потому, что дают возможность прогнозировать их влажностные деформации, которые лежат в основе явления обжатия пористого заполнителя в процессе твердения цементной матрицы легкого бетона.

Симонов М.З. [4] придает большое значение явлениям самовакуумирования и капиллярной контракции в пористых заполнителях, считая, что отсос влаги заполнителями из растворной части является технологической основой легких бетонов.

В табл. 4.6 приводятся наши данные [5] по водопоглощению гранул Октябрьского керамзита плотностью, равной 0,72-0,81 г/см<sup>3</sup>, в воде и в цементном тесте с разным водоцементным отношением.

Т а б л и ц а 4.6

Время в минутах	В цементном тесте				В воде
	В/Ц=0,3	В/Ц=0,4	В/Ц=0,6	В/Ц=0,8	
15	-	5,3	5,6	6,0	8,8
30	3,0	5,6	7,6	7,8	10,5
60	3,3	5,4	10,3	10,3	13,9
120	2,8	3,2	8,3	11,2	15,0
2 суток	-	-	-	-	19,8
20 суток	-	-	-	-	36,0

Анализируя данные, приведенные в табл. 4.6, приходим к выводу, что керамзит способен длительно поглощать влагу при непосредственном контакте с водой. Находясь в цементном тесте, водопоглощение керамзита меняется в том смысле, что гранулы насыщаются водой в гораздо меньшей степени, а сам процесс характеризуется достаточно коротким периодом ак-

кумуляции влаги в зернах керамзита. Обратная миграция влаги из гранул в цементное тесто предопределяется водоцементным отношением и начинается при  $V/C=0,4$  – через 30...60 мин и при  $V/C=0,6$  – через 60...120 мин.

На рис. 4.3 приведены результаты наших исследований по изучению кинетики водопоглощения по массе гранул Ульяновского керамзита в воде в зависимости от их плотности в зерне.

Из анализа графиков рис. 4.3 следует достаточно четкая закономерность, что с уменьшением плотности увеличивается водопоглощение заполнителя, причем кинетика процесса наиболее интенсивна в начальные сроки.

В работе [6] было показано, что толщина обжиговой оболочки гранул керамзита разных заводов разная, в частности, керамзит Никольского завода имел корочку толщиной 0,12-0,17 мм, Октябрьского – 0,8-1,3 мм, Пензенского – 0,5-2,0 мм.

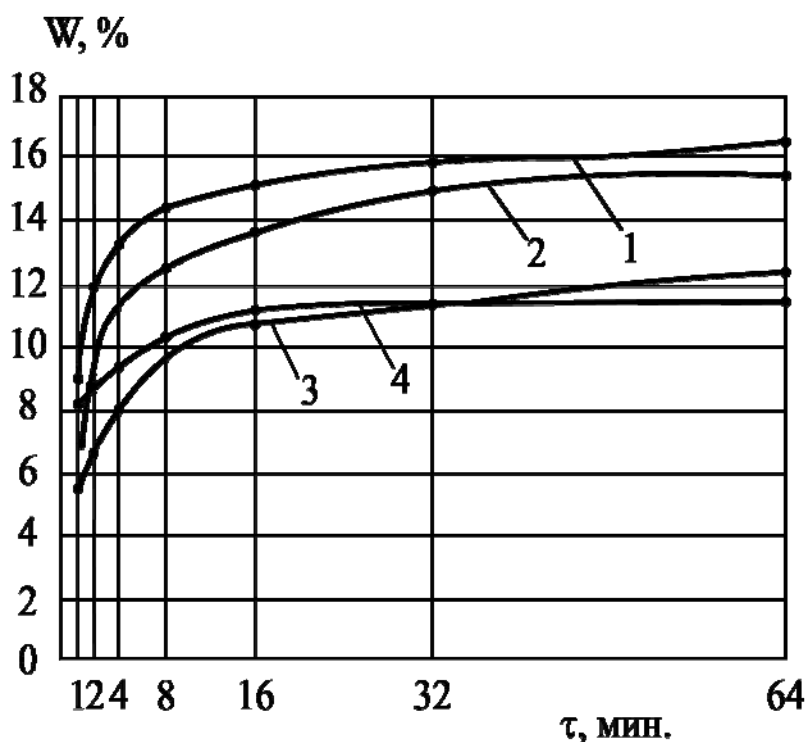


Рис. 4.3. Водопоглощение по массе ульяновского керамзита в воде в зависимости от плотности гранул:  
 1 –  $\rho_0=0,4-0,6$  г/см<sup>3</sup>; 2 –  $\rho_0=0,6-0,8$  г/см<sup>3</sup>; 3 –  $\rho_0=0,8-0,1$  г/см<sup>3</sup>; 4 –  $\rho_0>1$  г/см<sup>3</sup>

Представляет интерес, оказывает ли влияние толщина обжиговой корки гранул керамзита на кинетику и величину их водопоглощения. На рис. 4.4 приведены наши экспериментальные данные по объемному водопоглощению зерен керамзита названных выше заводов. Причем, для сравнения кинетики были подготовлены статистические выборки гранул той же плотности, но с удаленной на наждачном круге обжиговой коркой.

Из анализа графиков рис. 4.4 следует, что толщина обжиговой корки гранул в принципе не оказывает влияние на характер кинетики водопоглощения. Величина объемного водопоглощения, в основном, обусловлена соотношением закрытой и открытой пористости, т.е. качеством порового пространства. По этому показателю Никольский керамзит характеризуется более качественным поровым пространством.

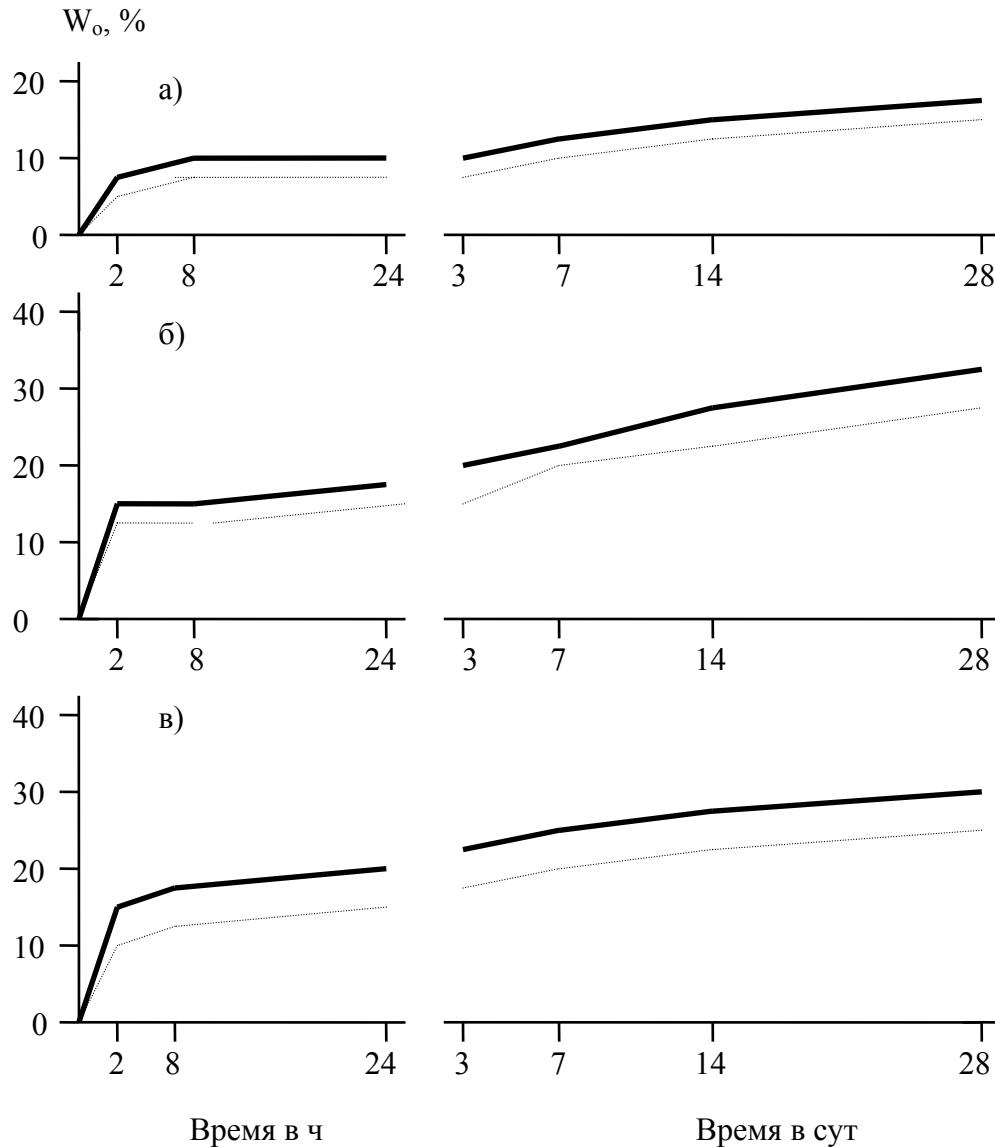


Рис. 4.4. Объемное водопоглощение керамзита разных заводов:

- керамзит без обжиговой корочки;
- ..... керамзит с корочкой
- а – Никольский  $\gamma_0=0,95...0,96$ ;
- б – Октябрьский  $\gamma_0=0,69...0,73$ ;
- в – Пензенский  $\gamma_0=0,85...0,9$

На рис. 4.5 приведены наши экспериментальные данные по удельному водопоглощению в процентах по массе на  $1 \text{ см}^2$  поверхности гранул

керамзита Октябрьского завода с плотностью в зерне 0,78 и 1,0 г/см<sup>3</sup> из цементно-песчаного раствора с соотношением Ц:П, равным 1:1 и 1:2 при В/Ц отношении – 0,4 и 0,5.

Из анализа данных, приведенных на рис. 4.5, следует, что в модельной системе легкобетонной смеси кинетика и величина водопоглощения по сравнению с системой “гранула-вода” (рис. 4.3) при одинаковых плотностях зерен керамзита может иметь иной результат.

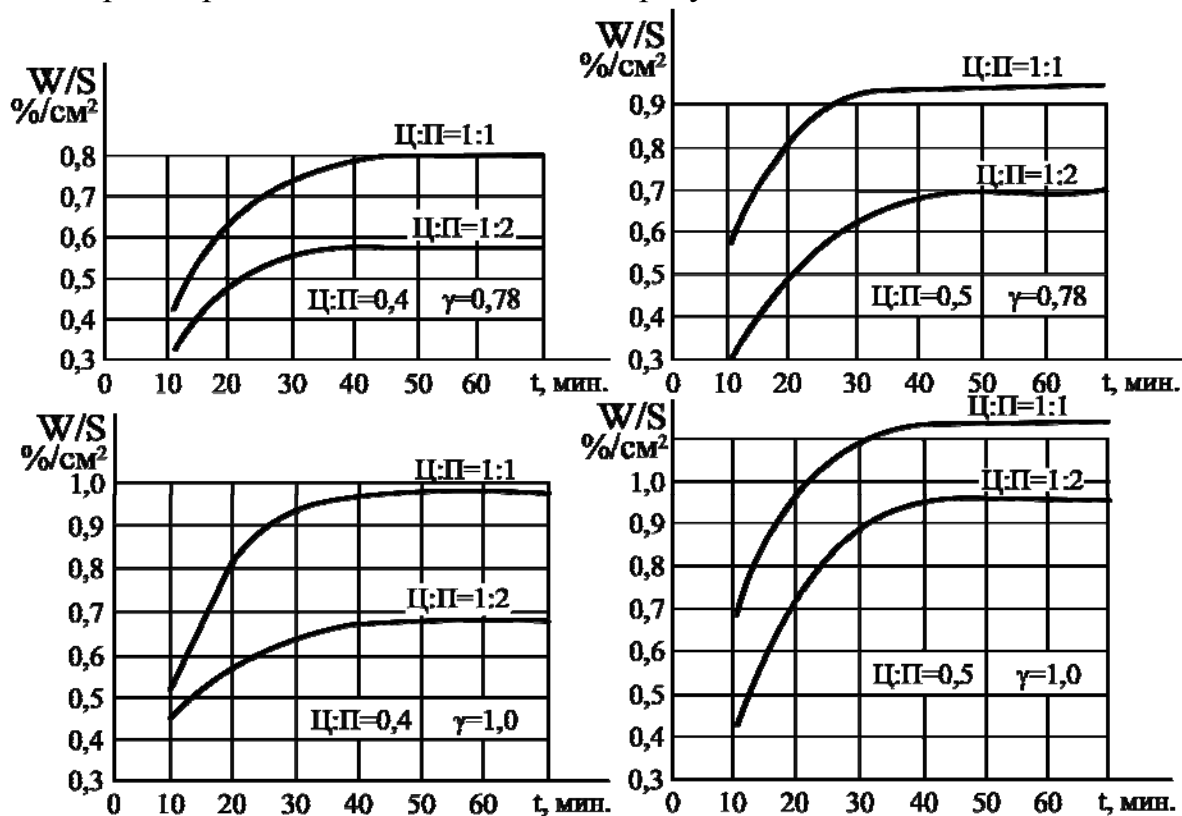


Рис. 4.5. Удельное водопоглощение по массе керамзита разной плотности в цементнопесчаной композиции состава 1:1 и 1:2 при В/Ц = 0,5 и В/Ц = 0,4

Как видно из графиков рис. 4.5, гранулы керамзита с плотностью 1,0 г/см<sup>3</sup> характеризуются более интенсивной кинетикой и большей величиной удельного водопоглощения по сравнению с гранулами плотностью 0,78 г/см<sup>3</sup>. Причем, эта закономерность сохранялась во всех сравниваемых составах, различающихся как по Ц/П, так и В/Ц отношениям. Следует отметить, что в модельных системах легкобетонной смеси (рис. 4.5) миграция воды из растворной фазы в гранулы керамзита наблюдалась в течение 40...50 минут. Обратную миграцию влаги из зерен заполнителя в растворную фазу в течение 70 минут от начала процесса нам зафиксировать не удалось.

Отмеченная особенность водопоглощения зерен керамзита сравниваемых плотностей в модельных системах легкобетонной смеси, на наш взгляд, обусловлена разным капиллярным потенциалом гранул в рассматриваемых граничных условиях. Как свидетельствуют результаты опыта, у

гранул керамзита с плотностью, равной  $1,0 \text{ г/см}^3$ , капиллярный потенциал выше, чем у гранул с плотностью  $0,78 \text{ г/см}^3$ .

В модельной системе “гранула-вода” на кинетику и величину водопоглощения значительное влияние оказывает механически связанная вода в открытых крупных порах, которые исключаются из процесса в модели легкобетонной смеси. Поэтому в приведенных на рис. 4.3, 4.5 результатах, по нашему мнению, нет никаких противоречий, все обусловлено качеством капиллярно-порового пространства зерен керамзита.

Как известно, плотные заполнители при увлажнении и высушивании практически не подвержены изменению объема по сравнению с затвердевшим цементным камнем. Иначе проявляют себя пористые заполнители, на которых наблюдаются существенные по величине деформации.

Нами впервые был установлен этот факт и опубликован в материалах конгресса [6]. В последующих исследованиях были изучены особенности влажностных деформаций искусственных пористых заполнителей, обусловленные как строением порового пространства, так и собственным напряженным состоянием структуры материала термической природы [7, 8].

Исследования проводили на трех видах пористого заполнителя: глинистом аглопорите Черепановского кирпичного завода Новосибирской области и керамзитовом гравии Никольского и Октябрьского заводов. Замер деформации зерен заполнителя осуществляли по установленным на них реперам с помощью оптического компаратора ИЗА-2, позволяющего брать отсчеты с точностью до  $0,1 \text{ мкм}$ .

В наших опытах кинетика насыщения образцов в воде и высушивания в воздушной среде до равновесной влажности наблюдалась при одновременной фиксации изменения влажностных деформаций.

На рис. 4.6 приведены графики водонасыщения-водоотдачи и наблюдаемые при этом влажностные деформации рассматриваемых в опыте заполнителей. Анализ графиков рис. 4.6 позволяет отметить следующие характерные особенности:

– аглопорит, особенностью которого является повышенная по сравнению с керамзитом открытая пористость, а, главное, повышенный размер пор, в первые сутки значительно быстрее насыщается водой; обратный процесс, т.е. высушивание, у аглопорита также происходит быстрее, чем у керамзита;

– влажностные деформации набухания рассматриваемых заполнителей характеризуются индукционным начальным периодом в  $8...10$  часов относительно водопоглощения, что, вероятно, обусловлено взаимодействием эффектов изменения поверхностной энергии и возникновения расклинивающего и капиллярного давления в поровой структуре заполнителя, сопровождаемого изменением (уменьшением) собственных термических напряжений структуры;

– для всех трех видов заполнителя наблюдаются остаточные деформации расширения после высушивания, однако, по своей величине они различны (у аглопорита они меньше, чем у керамзита); в свою очередь, гранулы керамзита с более толстой обжиговой коркой Октябрьского завода, как это было отмечено выше, характеризуются большей остаточной деформацией расширения, чем гранулы Никольского керамзита с более тонкой обжиговой оболочкой;

– скорость и время высушивания зерен заполнителей также различны: так, у зерен аглопорита процесс высушивания заканчивается на 4 сутки, у Октябрьского керамзита – через 7 суток, у Никольского керамзита – через 11 суток, это бесспорно обусловлено различным количественным соотношением свободной капиллярной и адсорбционной воды в поровой структуре сравниваемых заполнителей.

Таким образом, судя по величине остаточных деформаций расширения после воздействия воды и учитывая характер микро- и макроструктуры сравниваемых зерен заполнителей, следует полагать, что особенности их влажностных деформаций обусловлены остаточными напряжениями в структуре заполнителя, возникающими под влиянием градиента температур при охлаждении, неоднородности структуры и фазовых превращений.

Наличие остаточных напряжений в структуре искусственных пористых заполнителей отмечается в работах [9, 10], а в нашей работе [8] дана количественная оценка этих напряжений.

На рис. 4.7 и 4.8 приведены результаты исследований характера развития остаточных влажностных деформаций зерен Октябрьского керамзита при циклическом насыщении и высушивании последних. При этом данные рис. 4.7 соответствуют реальным гранулам, а данные рис. 4.8 – гранулам со снятой с помощью наждака обжиговой оболочкой.

Циклическое насыщение и высушивание проводили по режиму: 3 суток насыщение в воде, затем высушивание в сушильном шкафу при температуре 100...105 °С до постоянной начальной массы сухого материала. Замер линейных размеров образцов – гранул в режиме опыта (в сухом и насыщенном состоянии) производили при температуре материала образцов 20...22 °С.

Из графиков рис. 4.7 и 4.8 видно, что при циклическом насыщении и высушивании зерен керамзита фиксируется расширение и усадка гранул с накоплением остаточных деформаций расширения в течение первых 5-ти циклов на реальных гранулах и в течении 3-х циклов на гранулах со снятой оболочкой. После этого остаточные деформации расширения стабилизируются и при последующих циклах насыщения и высушивания фиксируются лишь деформации набухания и усадки с постепенным уменьшением амплитуды их значений.

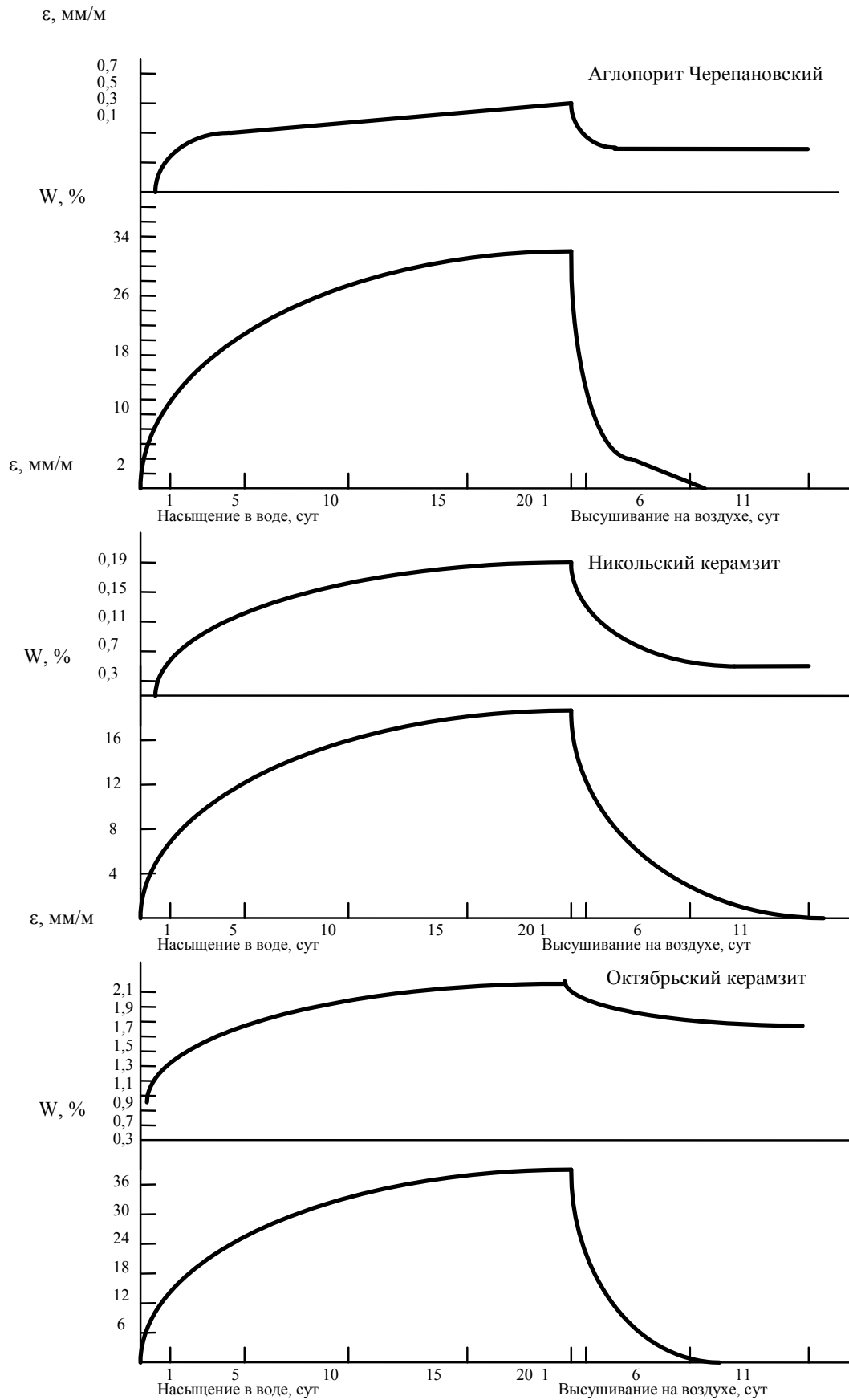


Рис. 4.6. Кинетика изменения водосодержания и линейных размеров некоторых пористых заполнителей



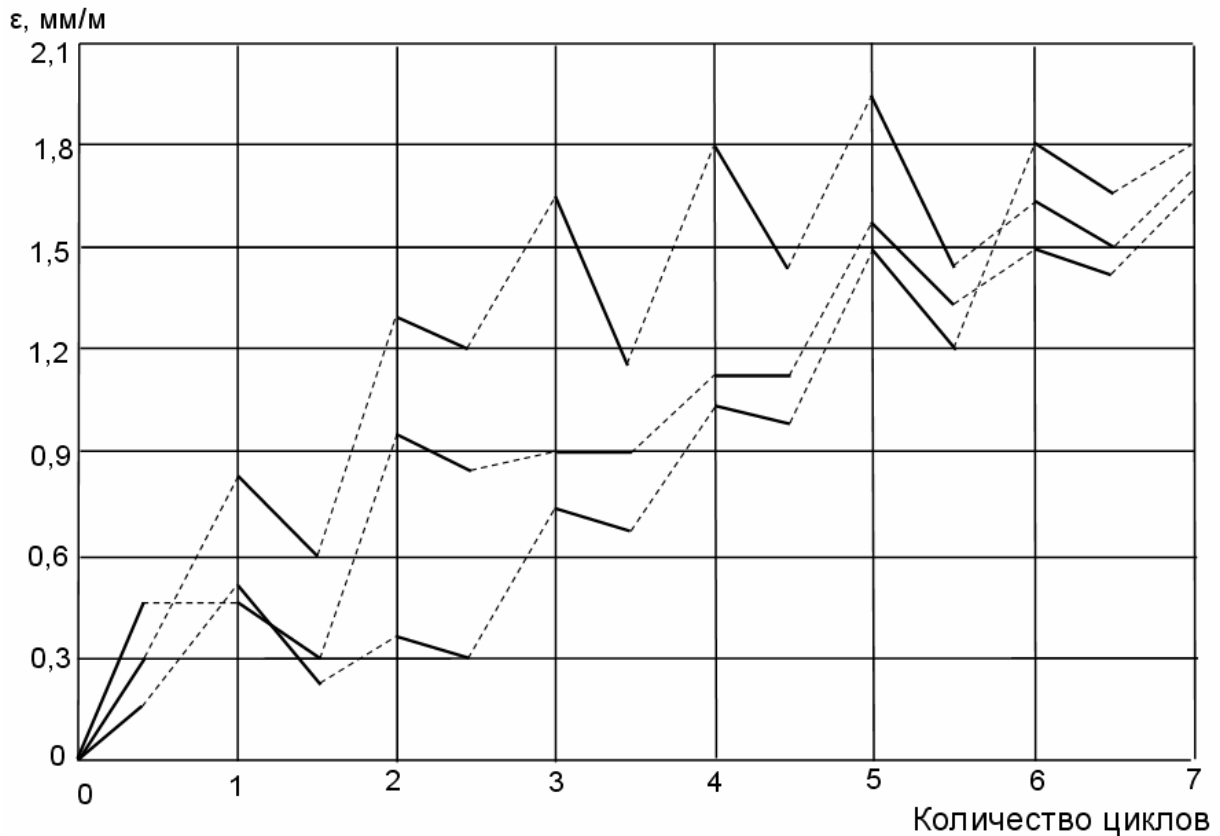


Рис. 4.7. Деформации набухания и усадки реальных гранул керамзита в результате переменного насыщения и высушивания:  
 — деформации при насыщении в воде в течение 3 суток;  
 - - - деформации при высушивании в сушильном шкафу

Необычность влажностных деформаций при циклическом воздействии влаги заключается в том, что на абсолютном большинстве опытных образцов гранул керамзита после первого цикла насыщения и увеличения их размеров последующие циклы высушивания и насыщения приводят к деформациям расширения вместо предполагаемого сжатия и к сжатию вместо предполагаемого расширения.

Такие же особенности влажностных деформаций в наших исследованиях отмечены и на аглопорите, хотя абсолютные значения остаточных деформаций расширения на этом заполнителе и амплитуда колебаний деформаций была значительно меньше, чем у керамзита даже со снятой оболочкой.

Такой необычный, на первый взгляд, результат был отмечен и у некоторых других исследователей. Так, в работе [11] подобное явление отмечается на силикагеле.

Нилендер Ю.А. еще в начале 30-х гг. двадцатого века, указывая на важность изучения внутренних напряжений бетона, отмечал, что для количественной их оценки необходимо располагать данными о физико-механических свойствах инертных, в том числе о модуле их упругости и деформациях в зависимости от температуры и влажности окружающего их

раствора. По данным Я.В. Столярова, относительное удлинение базальта в воде составляет  $0,23-0,48 \cdot 10^{-3}$  и относительное укорочение на воздухе –  $0,27-0,57 \cdot 10^{-3}$ . Образцы  $5 \times 5 \times 20$  см из литоидной пемзы, по данным К.С. Карапетяна, при выдерживании в воде в течение 8 суток показали относительное удлинение  $0,35 \cdot 10^{-3}$ . Однако при последующем высыхании до исходного веса в течение 16 суток относительное укорочение составило всего  $0,18 \cdot 10^{-3}$ . При втором цикле выдерживания в воде относительное удлинение через 8 суток равнялось уже  $0,12 \cdot 10^{-3}$  и только при продолжительном хранении до 54 суток достигло  $0,4 \cdot 10^{-3}$ . Высказывается мнение, что увеличение циклов водонасыщения и высушивания приводит к постоянному снижению интенсивности развития объемных изменений литоидной пемзы и одновременно к увеличению остаточных деформаций набухания, т.е. к постепенному увеличению ее объема.

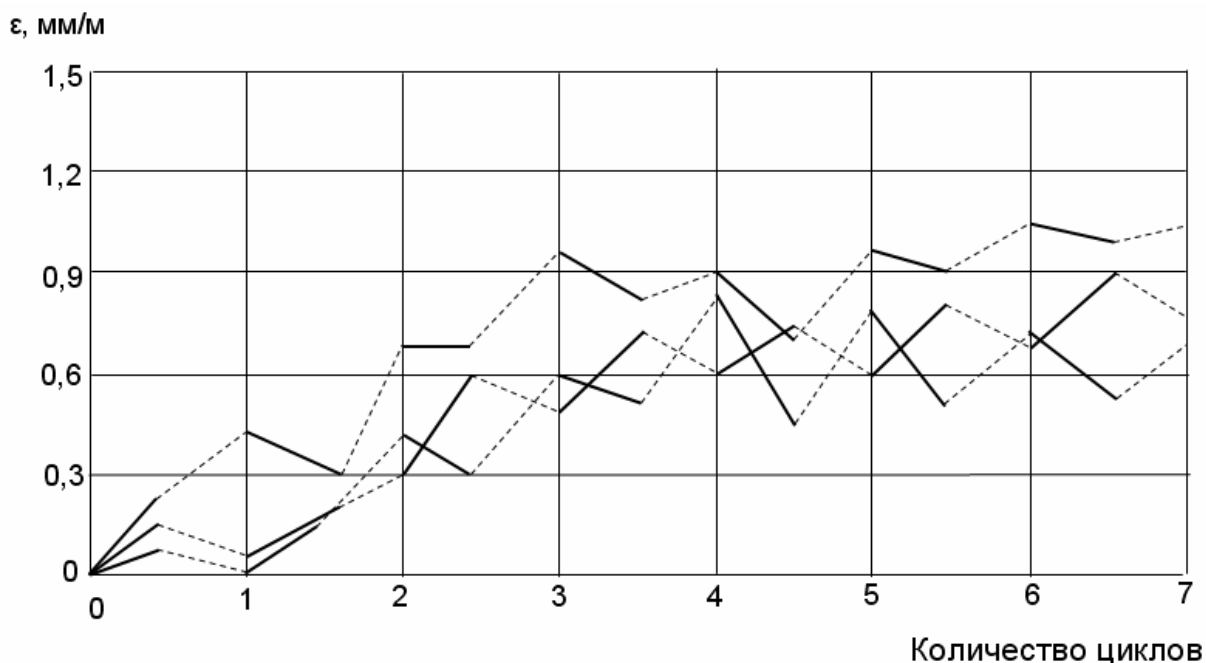


Рис. 4.8. Характерное проявление деформаций гранулами керамзита со снятой обжиговой коркой в результате переменного насыщения и высушивания:

- деформации при насыщении в воде в течение 3 суток;
- - - деформации при высушивании в сушильном шкафу

Симоновым М.З. [4] изучались линейные деформации одиннадцати видов каменных материалов при длительном их хранении как в воде, так и на воздухе. Из каждого вида камня было выпилено по пять цилиндрических образцов диаметром 5 см и высотой 9 см, в торцы которых для точности измерений были заделаны булавки со стеклянными головками. Длину образцов определяли при помощи вертикального оптического длиномера ИЗВ-1. Измерения производили при различной влажности образцов. Полученные результаты позволили сделать следующие выводы.

1. При высушивании каменных пород от естественно сухого до полностью сухого состояния, т.е. до постоянного веса, все изученные каменные породы увеличили размеры. Наименьшие удлинения имели пористые известняки и затем в порядке возрастания удлинения следуют: туфы, литоидная пемза, базальт, вулканический шлак.

2. При выдерживании в воде в течение 540 суток образцов, предварительно высушенных до постоянного веса, набухание наиболее заметно у туфа и мало заметно у вулканического шлака; не изменяется длина у базальта, у остальных видов пористых каменных пород наблюдается усадка.

3. После извлечения из воды и хранения на воздухе при комнатной температуре в течение 10 суток все каменные породы доказывают усадку, причем в наименьшей степени пемза, туф и пористый известняк и в наибольшей степени базальт и литоидная пемза.

По мнению И.А. Иванова [12], диалектика явлений такова, что одни капиллярные явления не могут объяснить всю широту наблюдаемых деформативных особенностей. Кроме капиллярных явлений на деформацию влияет температурный градиент, который возникает в процессе получения заполнителя. В свою очередь, температурные градиенты порождают внутреннее напряженное состояние отдельных зерен заполнителя.

Таким образом, наблюдаемые нами деформации являются суммарным эффектом как капиллярных явлений, так и поверхностной энергии и термических напряжений. В целом, проведенные исследования приводят к выводу о несостоятельности существующего мнения о том, что каменные материалы, и в том числе природные и искусственные заполнители, при увлажнении будут обязательно набухать и при высыхании уменьшаться в объеме. Можно предполагать, что для каждого вида пористого заполнителя существует свое критическое значение влажности, при изменении которого как в меньшую, так и в большую сторону зерна могут набухать. В таком случае исходное влажностное состояние заполнителей перед их применением в бетонной смеси может повлиять на объемные изменения бетона.

#### 4.5. Деформативность и прочность керамзитового гравия при осевом сжатии

Известные в настоящее время сведения о механических свойствах керамзита не позволяют в полной мере объяснить разноречивые экспериментальные данные исследователей по виду диаграммы сжатия, упругости, деформациям ползучести и характеру разрушения керамзитобетона. Учитывая большое практическое значение понимания природы названных характеристик керамзитобетона для его дальнейшего применения, нами проведено изучение характера развития деформаций гранул керамзита при

осевом сжатии и выяснение взаимосвязи между механическими свойствами и плотностью зерен керамзита [13].

В опытах использовали пензенский, пачелмский, октябрьский и никольский керамзитовый гравий объемной плотностью от 0,4 до 1,4 г/см<sup>3</sup>. При изучении деформаций зерен керамзита результаты опытов в значительной степени определяются методикой подготовки образца и проведения испытания. Поэтому для изготовления опытных образцов использовали как реальные гранулы керамзита, по торцам которых выполняли или опорную площадку из цементного раствора, или подшлифовку торцов, так и образцы-призмы правильной геометрической формы, которые получали путем обтачивания на наждачном круге керамзитовых гранул. При этом призмы имели размер грани основания от 8 до 15 мм с соотношением размера основания и высоты от 1/1,5 до 1/2,5.

Испытание образцов обоих видов производили с применением динамометров сжатия типа ДОСМ. Нагружение осуществляли ступенями в 0,1 ожидаемого предела прочности при сжатии. Деформации гранул измеряли с помощью прибора АИД-1М, для чего на подготовленные соответствующим образом поверхности образцов наклеивали тензометрические датчики в продольном и поперечном направлениях. При этом на образцах из реальных гранул целостность обжиговой корки не нарушали. На каждой ступени нагружения давали пятиминутную выдержку. Часть образцов была подвергнута циклическому воздействию нагрузки до уровня напряжения 0,6...0,85 R. После пяти-шести циклов нагружения и разгрузки гранулы нагружали до разрушения. Несколько гранул находились под воздействием длительной нагрузки в специальных пружинных установках для изучения деформаций ползучести при осевом сжатии.

В результате испытаний установлено, что применение образцов правильной геометрической формы позволяло вести их нагружение по физической оси вплоть до разрушающей нагрузки, тогда как любой другой прием подготовки образца с изготовлением тем или иным способом по торцам гранулы параллельных опорных площадок не удовлетворяет этому условию, что, в свою очередь, не позволяет четко изучить кривые деформаций и объемных изменений керамзитового заполнителя на всем диапазоне нагружения.

Оценка однородности керамзитового заполнителя сравниваемых образцов, проведенная по рассеянию значений прочности, показала, что коэффициент вариации прочности на образцах правильной геометрической формы составлял примерно 13 %, а на образцах из реальных гранул – 20 %. Для изучения взаимосвязи между механическими свойствами и плотностью зерен керамзита было подготовлено и испытано 115 образцов-призм и более 100 гранул. Число образцов было вполне достаточным для обеспечения необходимой достоверности полученных результатов при

названных коэффициентах изменчивости прочности, точности опыта 5 % и вероятности результата 0,95.

На рис. 4.9 приведены данные, характеризующие взаимосвязь между пределом прочности при сжатии, модулем деформации на уровне обжатия  $\eta=0,5 R$  и плотностью зерен керамзита. Обработка экспериментальных данных на ЭВМ позволила получить следующие уравнения регрессии между прочностью, модулем деформации (МПа) и плотностью керамзита ( $\text{г/см}^3$ ):

для образцов правильной геометрической формы:

$$R = 23,79\gamma_k - 6,6; \quad (4.6)$$

$$E = 12800\gamma_k - 2400; \quad (4.7)$$

для образцов из реальных гранул:

$$R = 7,45\gamma_k + 2,63; \quad (4.8)$$

$$E = 7464\gamma_k - 1536. \quad (4.9)$$

Коэффициенты корреляции оказались равными 0,88; 0,67; 0,25 и 0,39 соответственно в уравнениях (4.6); (4.7); (4.8) и (4.9). Значения коэффициентов корреляции в уравнениях (4.6) и (4.7) свидетельствуют о достаточно выраженной линейной зависимости между исследуемыми параметрами, тогда как эти коэффициенты для уравнений (4.8) и (4.9) позволяют говорить лишь о тенденции повышения прочности и модуля деформации керамзитовых зерен с увеличением их плотности. В данном случае коэффициенты корреляции четко отражают влияние строения и свойств обжиговой корки гранул на изучаемые зависимости.

Анализируя абсолютные значения прочности и модуля деформации в зависимости от плотности зерен керамзита и вида образцов на рис. 4.9, следует отметить, что удаление обжиговой корки гранул при изготовлении образцов-призм не приводило к уменьшению прочности и константы упругости керамзита. Более того, если образцы реальных гранул имели неровную, дефектную обжиговую оболочку, как это имело место в наших опытах, то они показывали, как видно из данных рис. 4.9, меньшие значения и прочности, и модуля упругости, что обусловлено, прежде всего, большей неоднородностью поля напряжений по сечению этих образцов при их испытании. Эти данные показывают, сколь велика роль формы и однородности строения образца при определении значений механических характеристик зерен керамзита.

На графиках рис. 4.11, построенных по усредненным данным из испытания 10-12 образцов-призм, показан характер изменения модуля деформаций керамзитовых зерен при осевом сжатии с ростом уровня напряжений. Из графиков видно, что с ростом уровня  $\sigma/R$  до значения 0,6...0,7, а иногда и более, модуль деформации керамзита возрастает.

Подобный характер кривой  $\sigma = f(\varepsilon)$  мы наблюдали и на образцах из реальных гранул Никольского керамзита, обладавшего бездефектной обжиговой коркой толщиной 0,12...0,17 мм. С увеличением толщины обжиговой корки характер кривой  $\sigma = f(\varepsilon)$  меняется. Так, для гранул пензенского керамзита, обладавших обжиговой коркой толщиной 0,8...2 мм, она характеризовалась выпуклостью уже в другую сторону, т.е. в сторону оси напряжений.

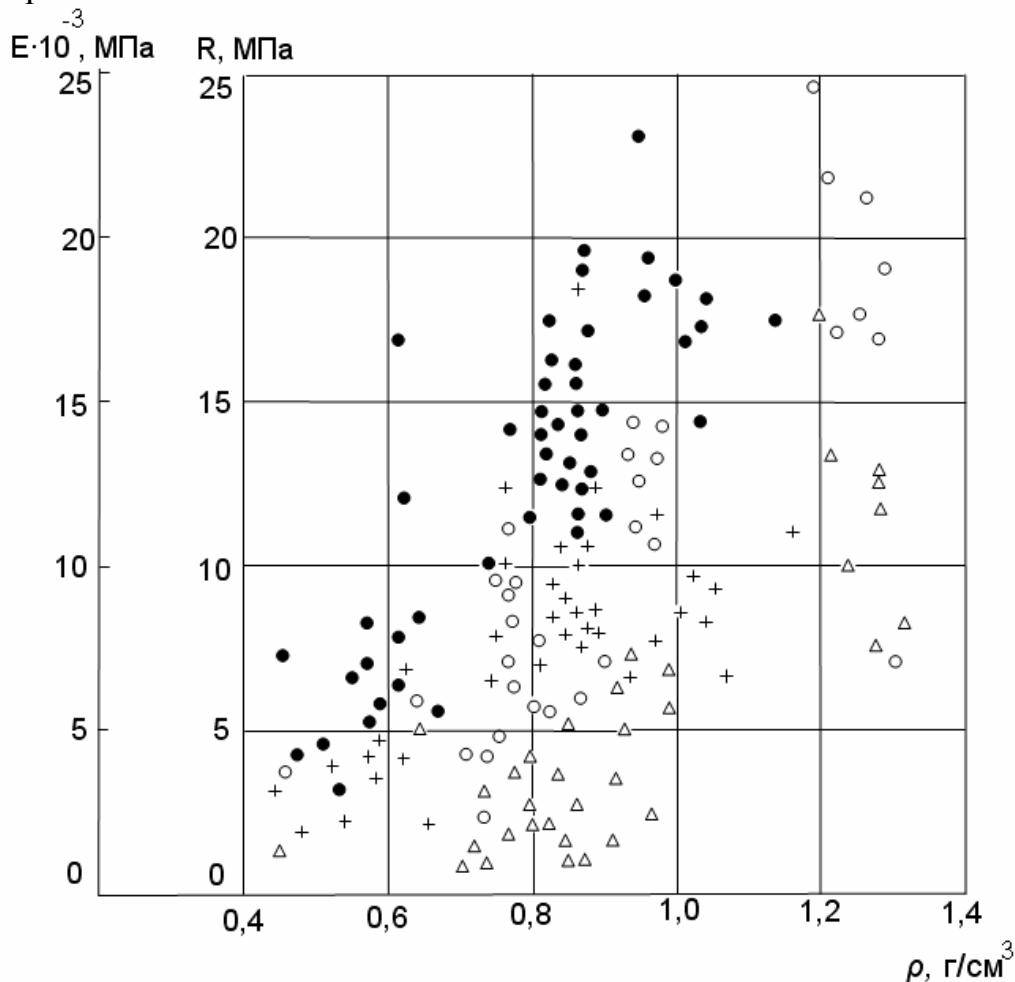


Рис 4.9. Зависимость прочности и модуля деформаций при сжатии от плотности гранул керамзита: предел прочности: образцов призм (●), образцов из гранул (○); значения модуля деформаций: образцов-призм (+), образцов из гранул (Δ)

Таким образом, можно утверждать, что вид диаграммы сжатия керамзитовых зерен в линейном напряженном состоянии зависит от их макроструктуры, т.е. объемного соотношения плотной обжиговой оболочки и пористого ядра гранулы. Различный характер диаграмм сжатия зерен керамзита Никольского и Пензенского керамзитовых заводов находит четкое отражение в диаграммах сжатия конструктивных керамзитобетонов на их основе [14]. Здесь уместно отметить, что при пятиминутной выдерж-

ке на этапах нагружения зерна керамзита проявляли очень незначительные пластические деформации, а при циклических испытаниях керамзита с разгрузкой после загрузки до уровня  $0,6-0,85R$  получены коэффициенты упругости, практически равные единице. Столь высокая упругость является специфическим свойством керамзита и характеризует микроструктуру его скелета как структуру достаточно высокой степени совершенства.

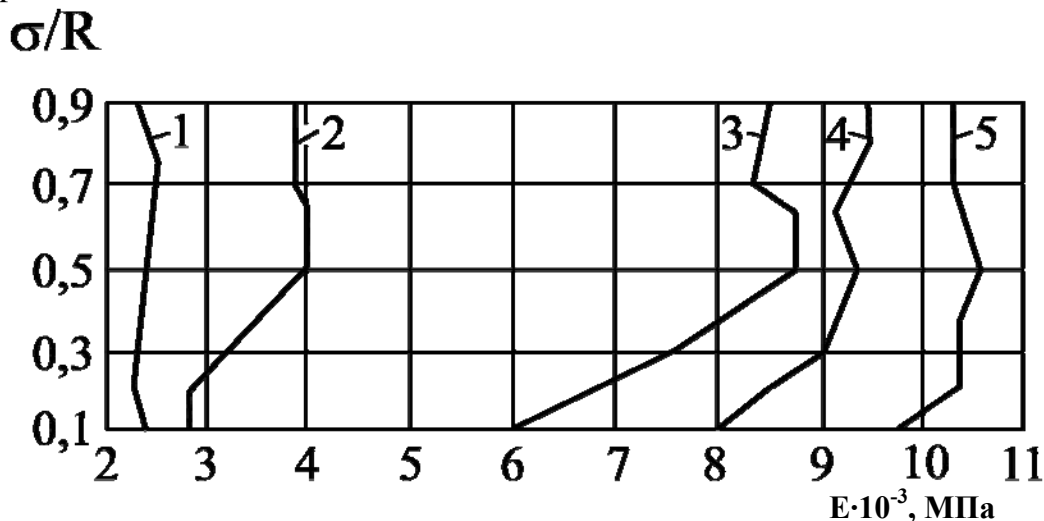


Рис. 4.10. Характер изменения модуля деформации гранул керамзита с ростом уровня напряжения:  
 1 —  $\gamma_k = 0,4...0,5$  г/см³; 2 —  $\gamma_k = 0,55...0,7$  г/см³; 3 —  $\gamma_k = 0,71...0,8$  г/см³;  
 4 —  $\gamma_k = 0,81...0,9$  г/см³; 5 —  $\gamma_k = 0,91...1,0$  г/см³

В этой связи необходимо заметить, что повышение модуля деформаций зерен керамзита с ростом уровня напряжений при осевом сжатии не является лишь следствием уплотнения зерна керамзита в результате его значительной сжимаемости. С учетом высокой упругости керамзита это явление имеет более сложную природу.

Рассматривая опытные данные по предельной сжимаемости керамзита, полученные как на образцах правильной геометрической формы, так и на реальных гранулах, следует отметить, что между предельной сжимаемостью и плотностью керамзита линейная взаимосвязь не усматривается. Замеренная нами предельная сжимаемость при уровне  $\sigma/R = 0,9...0,95$  составляла  $0,66...2,39$  мм/м, что согласуется с данными других исследователей. Предельная поперечная деформация расширения образцов-призм находилась в пределах от  $0,2$  до  $0,53$  мм/м. Коэффициент Пуассона керамзита исследуемых объемных масс составлял  $0,17...0,29$ . С увеличением плотности керамзита наблюдается тенденция роста величины названного коэффициента. Применение образцов-призм позволило нам вычислить дифференциальный коэффициент поперечной деформации  $\Delta\nu$  керамзитового заполнителя и изучить тем самым процесс микроразрушений его структуры на всем диапазоне нагружения.

На рис. 4.11 показан характер изменения дифференциального коэффициента  $\Delta\nu$  для тех же образцов, результаты испытания которых использованы для построения кривых рис. 4.10.

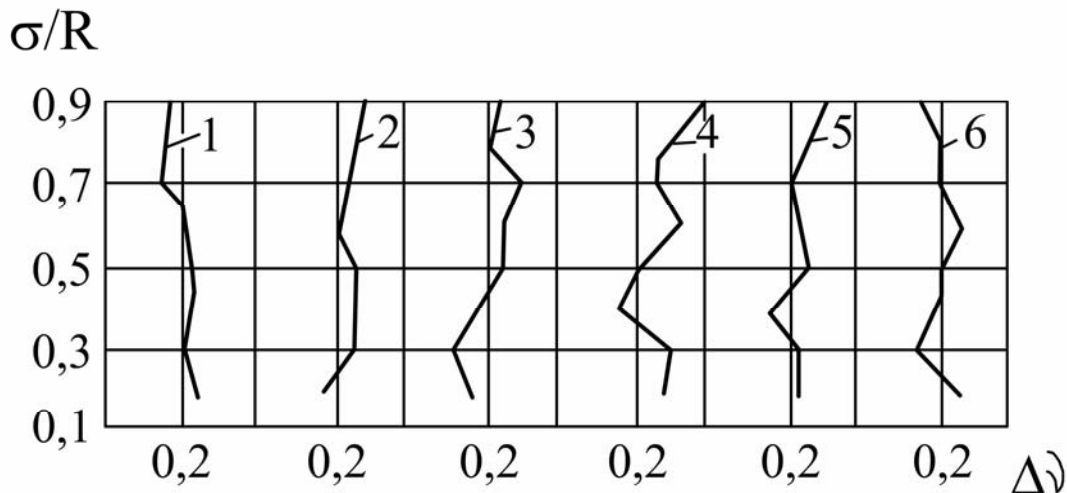


Рис. 4.11. Характер изменения дифференциального коэффициента поперечной деформации гранул керамзита с ростом уровня напряжения:  
 1 –  $\gamma_k = 0,4...0,5 \text{ г/см}^3$ ; 2 –  $\gamma_k = 0,5...0,6 \text{ г/см}^3$ ; 3 –  $\gamma_k = 0,6...0,7 \text{ г/см}^3$ ;  
 4 –  $\gamma_k = 0,7...0,8 \text{ г/см}^3$ ; 5 –  $\gamma_k = 0,8...0,9 \text{ г/см}^3$ ; 6 –  $\gamma_k = 0,9...1,0 \text{ г/см}^3$

Из графиков рис. 4.11 видно, что на всем диапазоне напряжений вплоть до уровня  $\sigma/R = 0,9$ , коэффициент  $\Delta\nu$  остается практически постоянным или незначительно отклоняется от первоначального значения. Подобный характер изменения  $\Delta\nu$  позволяет говорить о том, что при сжатии образцов правильной геометрической формы до напряжений  $0,9R$  происходит только уменьшение их объема. Причем, уменьшение объема сопровождалось накоплением упругой энергии, так как даже при столь высоком уровне напряжений мы не обнаруживали в керамзитовых образцах границы прогрессирующего развития микротрещинообразования –  $R_{ТЗ}/R_{пр}$  [15]. Разрушение керамзита при осевом сжатии проводили на реальных гранулах из никольского керамзита с плотностью  $0,96...0,97 \text{ г/см}^3$ . Деформации ползучести замеряли индикаторами часового типа с ценой деления  $0,002 \text{ мм}$  на базе, равной высоте образца  $22...27 \text{ мм}$ . Наблюдение за образцами вели в течение  $84...90 \text{ сут}$ . Через  $60...65 \text{ сут}$  наблюдалась стабилизация деформаций ползучести. Опыты показали, что при уровне загрузки  $0,37...0,54R$  деформация ползучести зерен керамзита составляла  $0,5...0,66 \text{ мм/м}$ . При этом наибольшие удельные относительные деформации ползучести находились в пределах от  $6,7$  до  $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{кгс}$ . Из этих данных следует, что при длительном действии нагрузки керамзитовый гравий обладает упруго-вязкопластическими свойствами.

Исследования керамзита в линейном напряженном состоянии осевого растяжения и сжатия в целом позволили получить новые сведения о его



механических свойствах. Сопоставление и анализ полученных результатов при испытании керамзитового гравия и бетона на его основе позволяют провести необходимые обобщения по прочности керамзитобетона и объяснить отмеченную выше разноречивость экспериментальных данных. Здесь уместно отметить, что диаграмма сжатия керамзитобетона обусловлена соответствующей диаграммой как керамзитового гравия, так и растворной составляющей бетона. Причем с повышением эффективности керамзитобетона, т.е. с увеличением коэффициента насыщения керамзитом увеличивается зависимость диаграммы сжатия керамзитобетона от рабочих диаграмм сжатия и поперечного расширения керамзита. Изменяя содержание керамзита в бетоне, можно изменять соотношение жесткостей его компонентов, регулируя тем самым упругопластические свойства керамзитобетона.

Опыты [14, 15] показывают, что вид диаграммы сжатия керамзитобетона обуславливает его удельные относительные деформации ползучести и характер разрушения. Последовательность разрушения компонентов керамзитобетона зависит не только от их механических свойств, но не в меньшей мере и от граничных условий работы этих компонентов, обусловленных их объемным соотношением в бетоне.

Значительные работы по определению механических характеристик природных пористых керамических материалов выполнены в Армянском институте строительных материалов под руководством М.З. Симонова и в Ростовском инженерно-строительном институте под руководством Р.Л. Маиляна.

По данным М.З. Симонова, туфы арктического типа с пределами прочности при сжатии от 5,4 до 22,2 МПа имеют модули упругости при сжатии соответственно от 2060 до 4550 кгс/см<sup>2</sup>. Значения модулей упругости постоянны при напряжениях в интервале от 0,2 до 0,7. Предельная сжимаемость колеблется от 1,8 до 4,5 мм/м. Коэффициент Пуассона равен 0,21.

Маиляном Р.Л. были определены упругие характеристики известняка-ракушечника на образцах размером 40×40×160 мм. Значения модулей упругости изменялись в пределах от 37800 до 15000 МПа.

Значения модулей упругости для керамзита, установленные Н.А. Поповым на выпиленных призмах 7×7×21 см, при плотности 845, 945 и 1075 кг/м<sup>3</sup>, равны соответственно 9000, 10000 и 14000 МПа.

Модуль упругости шлаковой пемзы, установленный А.А. Васильковским на призмах размером 4×4×12 см, при плотности 1100 кг/м<sup>3</sup> и призмной прочности 7,6 МПа, равен 12650 МПа.

Столь высокое различие между механическими свойствами пористых материалов разного происхождения и разной структуры обусловлено разной структурой материалов, различием состава и химических связей.

Оценивая результаты исследований в целом, можно сделать вывод о том, что прочность керамзитового гравия в стальном цилиндре не может

служить достаточно надежным показателем для проектирования состава конструкционного керамзитобетона с необходимыми механическими свойствами. Научно обоснованный подход к проектированию требует учитывать при этом диаграмму сжатия керамзитового гравия как обобщающую характеристику его механических свойств, которая, как это показано, может иметь различный характер на керамзите разных заводов. Использование этой характеристики при проектировании состава керамзитобетона позволит повысить его техническую и экономическую эффективность.

#### 4.6. Механические свойства керамзитового гравия при осевом растяжении

Исследования показывают, что разрушение конструкционного керамзитобетона при сжатии происходит от разрыва в поперечном направлении. Подобный характер разрушения бетона вызывает необходимость рассматривать зависимость его прочности не только от прочности и деформативности при сжатии керамзитового гравия, но также и от его прочности и деформативности при растяжении. Так как с повышением эффективности керамзитобетона увеличивается зависимость его механических свойств от прочностных и деформативных характеристик крупного заполнителя, более глубокое изучение этой зависимости имеет большое практическое значение. К сожалению, в специальной литературе сведений о прочности и деформативности зерен керамзите при растяжении недостаточно, что затрудняет обобщения по прочности керамзитобетона.

Нами проведена работа [16] по изучению характера развития деформаций гранул керамзита при осевом растяжении и установлению взаимосвязи между механическими свойствами и объемной массой керамзита. В опытах использовали пензенский, октябрьский и никольский керамзитовый гравий объемной массой в зерне от 0,68 до 1,47 г/см<sup>3</sup>.

Подготовка гранул к испытанию заключалась в следующем. По торцам большой оси гранулы с помощью эпоксидного клея закрепляли металлические кольца-захваты. Установку и приклеивание колец к грануле выполняли в специальных матрицах, изготовленных из пластилина или гипса. После отверждения эпоксидного клея производили необходимую подготовку поверхности гранул и наклеивали тензодатчики для замера продольных и поперечных деформаций. При подготовке гранул целостность их обжиговой корки не нарушали. Замер деформаций гранул производили с помощью прибора АИД-1М.

Испытание гранул на осевое растяжение производили путем загрузки их мерными грузами ступенями в 0,1 ожидаемой прочности на растяжение вплоть до разрушения. На каждой ступени нагружения гранулы выдерживали в течение 5 мин. Часть образцов была подвергнута цикли-

ческому воздействию нагрузки до уровня напряжений  $0,4...0,7R_p$ . Затем нагрузку полностью снимали и снова нагружали гранулы до разрушения. Несколько гранул находились под воздействием длительной нагрузки для изучения деформаций ползучести при осевом сжатии.

В результате испытаний установлено, что прочность и деформативность гранул керамзита на растяжение зависят не только от объемной массы, но также в значительной мере от степени совершенства их структуры. Визуальный осмотр гранул до испытания и осмотр поверхности разрушения после испытания показали, что обжиговая корка зерен пензенского и октябрьского керамзита обладает большей дефектностью по сравнению с николевским керамзитом.

Анализ поверхности разрушения гранул показал, что разрушение зерен керамзита происходит по сечениям, ослабленным неоднородностью строения. Так, поверхности разрыва гранул николевского керамзита отличались, как правило, однородным мелкопористым строением ядра гранулы с характерным однотонным темно-серым цветом. Поверхности же разрыва гранул пензенского и октябрьского керамзита чаще имели дефектный характер. Эти поверхности характеризуются наличием воздушных полостей или раковин, а также обжиговой поверхностью устья трещины, проникающей внутрь зерна, что отчетливо просматривается по специфическому цвету, присущему обжиговой поверхности зерна. Влияние неоднородности строения зерен керамзита на их прочность при осевом растяжении можно проиллюстрировать изменчивостью этого свойства. Коэффициент вариации прочности зерен николевского керамзита объемной массой  $0,95...1,15 \text{ г/см}^3$  составлял 21,9 %, тогда как для зерен пензенского и октябрьского керамзита названный коэффициент был значительно выше. Поэтому поставленная нами задача по изучению взаимосвязи между механическими свойствами и объемной массой зерен керамзита оказалась доступной для решения лишь на керамзите Николевского завода. Ниже изложены результаты опытов.

Для обеспечения необходимой достоверности полученных результатов при коэффициенте изменчивости прочности 21,9 %, точности опыта 5 % и вероятности результата 0,95 нами было подготовлено и испытано около 90 гранул. На рис. 4.12 приведены данные, характеризующие взаимосвязь между пределом прочности на растяжение и плотностью зерен керамзита. Обработка экспериментальных данных на ЭВМ позволила получить следующее уравнение регрессии между прочностью и объемной массой:

$$R_p = 0,032 \cdot \gamma_k - 8,99. \quad (4.10)$$

Коэффициент корреляции оказался равным 0,69, что свидетельствует о достаточно выраженной линейной связи между исследуемыми параметрами. Отметим, что эта зависимость, вероятно, в значительной степени обусловлена минеральным составом керамзита. Так, из рис. 4.12 видно, что

значения прочности, полученные нами на николевском керамзите, существенно превышают значения прочности, полученные А.К. Яворским на горьковском керамзите [17].

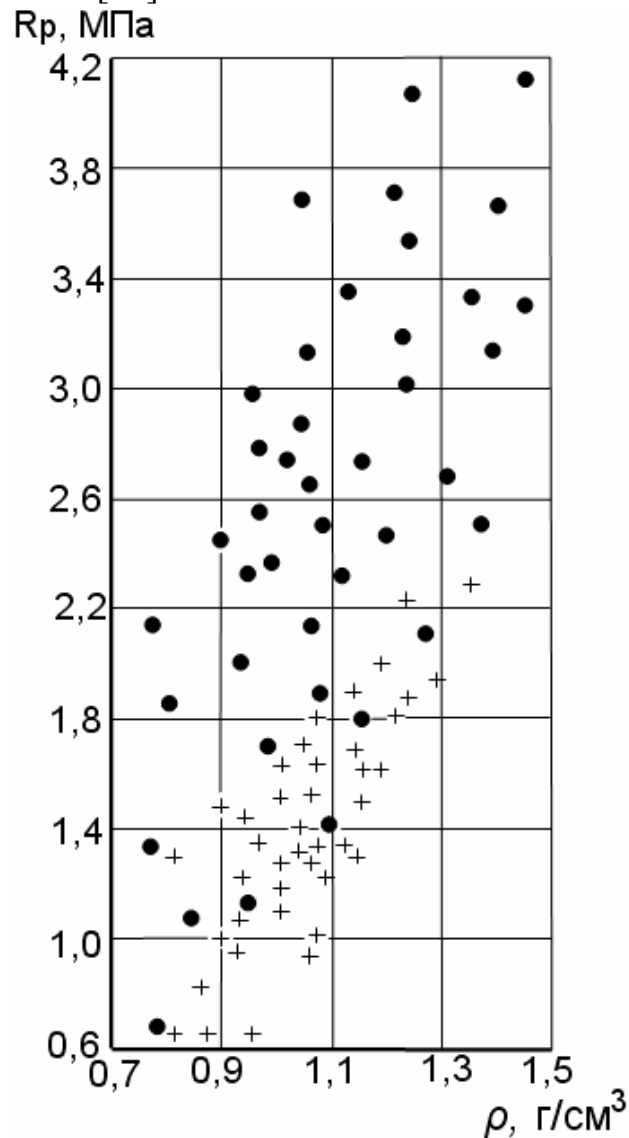


Рис.4.12 Зависимость прочности на растяжение от плотности гранул керамзита:  
 ● - по данным [16]; + - по данным [17]

Анализируя результаты опытов по деформативности гранул керамзита, необходимо отметить, что при 5-минутной выдержке на каждом этапе нагружения вплоть до уровня напряжения  $0,9 R_p$  зерна керамзита не проявляли пластических деформаций. Циклическое загрузеие образцов до уровня  $0,4...0,7 R_p$  и полная разгрузка показали, что гранулы керамзита обладают очень хорошей упругостью. В наших опытах было проведено восемь циклов загрузки и разгрузки. При этом деформации гранул при разгрузке характеризовались полной упругой обратимостью, а модуль деформаций гранул при разгрузке был равен модулю деформаций при загрузке. Хорошая упругость и хрупкий характер разрушения структуры

керамзита при достаточно больших значениях предельной растяжимости позволили нам замерить модуль деформации на уровне разрушения гранул.

На рис. 4.13 показан характер изменения модуля деформаций керамзитовых зерен при растяжении с ростом уровня напряжений. Цифрами у каждой кривой указана объемная плотность гранулы ( $\text{г/см}^3$ ). С ростом уровня напряжения модуль деформации зерен керамзита изменяется скачкообразно и при этом в большинстве случаев (80,9 % испытанных гранул) константа упругости гранул повышается. Понижение константы упругости отмечали на гранулах, имевших небольшую относительную прочность. Пензенский и октябрьский керамзит также показали понижение константы упругости.

На рис. 4.14 приведена кривая 1, построенная по усредненным данным, характеризующая зависимость предельной растяжимости от плотности зерен керамзита. Абсолютные значения предельной растяжимости исследуемых гранул керамзита разной объемной массы находятся в пределах от 0,125 до 0,338 мм/м. Данные рис. 4.12 и 4.14 говорят о том, что между прочностью, предельной растяжимостью и объемной массой гранул керамзита имеется тесная связь, чего нельзя сказать о связи между модулем упругости и объемной массой. Определение упругой характеристики керамзита при осевом растяжении, вычисляемой из отношения модуля упругости к пределу прочности, показало, что лучшие значения упругой характеристики – у зерен керамзита с меньшей плотностью (кривая 2 рис. 4.14, построенная также по усредненным данным).

Одновременно с замером продольных деформаций мы пытались замерить и поперечные деформации. В пределах точности опыта гранулы керамзита при осевом растяжении не претерпевали поперечных деформаций, т.е. коэффициент Пуассона керамзита при осевом растяжении был равен нулю. Опыты по изучению деформаций ползучести зерен керамзита при осевом растяжении показали, что никольский керамзитовый гравий с плотностью 1,15...1,27  $\text{г/см}^3$  при уровне загрузки 0,38...0,5  $R_p$  не проявляет деформаций ползучести. Наблюдение за образцами вели в течение одного месяца. После разгрузки гранул мгновенные деформации загрузки упруго возвращались в исходное положение без проявления остаточных пластических деформаций.

Изучение поведения гранул керамзита при действии кратковременно и длительно действующей осевой нагрузки растяжения и полученные при этом результаты позволяют более глубоко понять физическую сущность диаграммы работы бетона под нагрузкой и процесса разрушения структуры бетона.

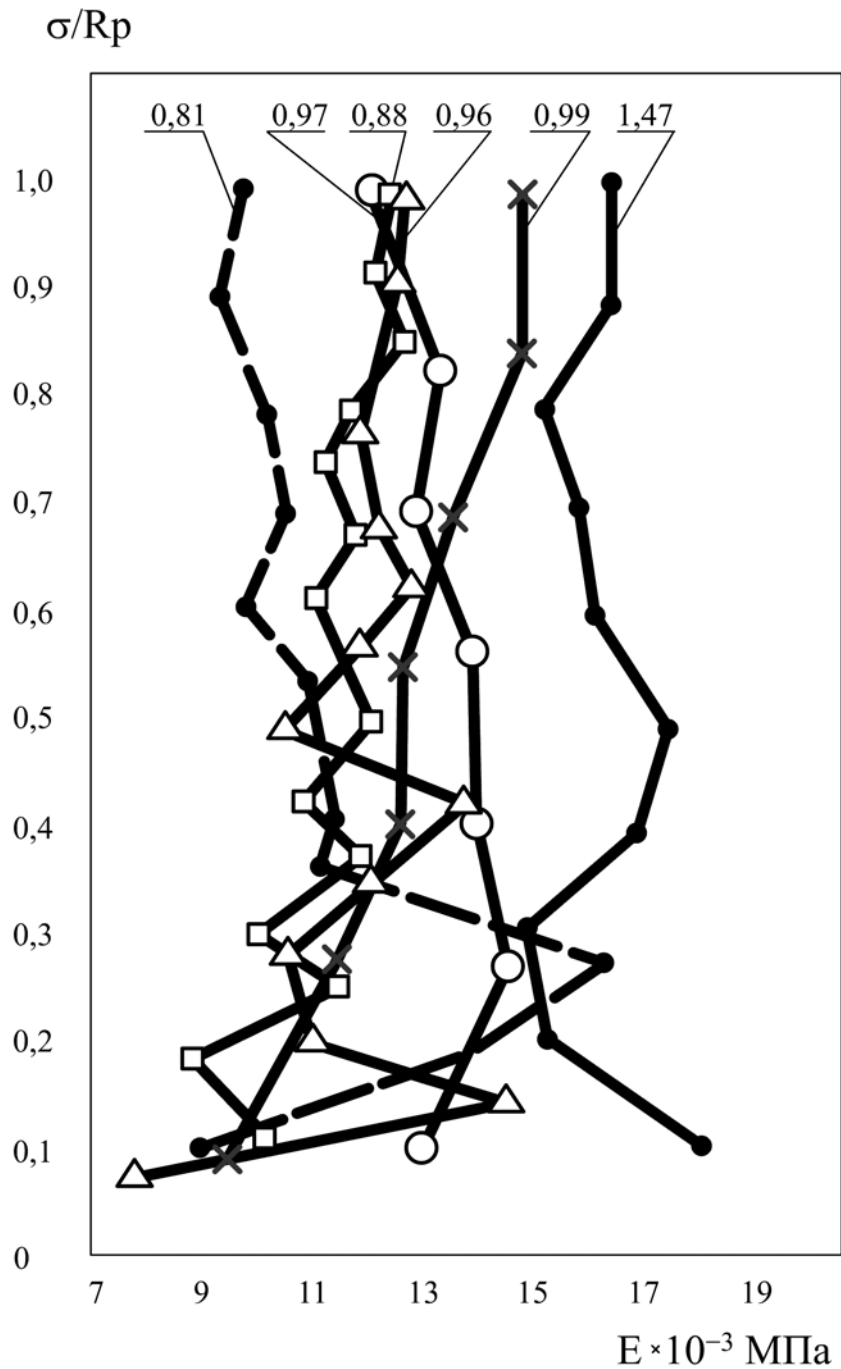


Рис. 4.13. Характер изменения модуля деформаций зерен керамзита разной плотности на кривой нагружения при осевом растяжении: цифрами у каждой кривой указана плотность керамзита в зерне

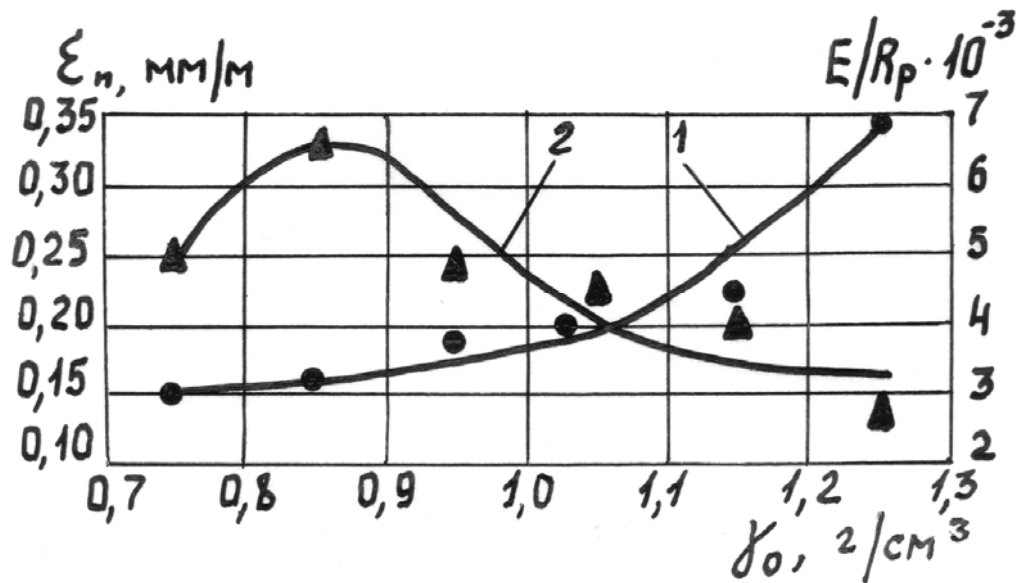


Рис. 4.14. Зависимость предельной растяжимости (1) и упругой характеристики (2) от плотности зерен керамзита

#### 4.7. Деформативность и прочность термолита из опоки

В многочисленных исследованиях по пористым заполнителям из обожженных кремнистых пород и бетонам на их основе, анализ которых дан в работах [18, 19], показано, что на основе термолитовых заполнителей могут быть получены легкие бетоны прочностью от 10 до 50 МПа. Техническая и экономическая эффективность этих бетонов, закладываемая на стадии проектирования их составов, обусловлена, прежде всего, оптимальным соответствием свойств заполнителя и цементного раствора проектируемой марки бетона. При этом, как известно, одной из важнейших характеристик, определяющей указанную эффективность бетона, является характеристика упругих свойств крупного заполнителя.

В опубликованных работах по пористым заполнителям из обожженных кремнистых пород практически отсутствуют сведения об их упругих свойствах. В этой связи при исследовании термолитового заполнителя из опоки Кижеватовского месторождения (вблизи г. Пензы) значительное внимание было уделено изучению деформационных свойств опочной породы и термолита на ее основе [20].

Опока этого месторождения характеризовалась пятнистой окраской от светло-серой до темной с бурыми включениями лимонита. Порода плотная с раковистым изломом, слабопористая. Под микроскопом представлена желтоватой массой (85 %), состоящей из зерен и спикул губок, замещенных опалом и кристобалитом, сцементированных глинистыми частицами. Показатель преломления основной массы  $N_{cp}=1,530$ . На термограмме опоки фиксируется четыре эндотермических (140, 540, 580 и 890 °C) эф-

фекта, отражающих соответственно дегидратацию опала и гидрослюд, выделение конституционной воды и начало разрушения структуры гидрослюдистых минералов и монтмориллонита, полиморфное превращение кварца, разрушение структуры гидрослюдов и монтмориллонита. Результаты ДТА подтверждаются данными рентгенофазового анализа и электронно-микроскопическими наблюдениями. Химический состав опоки приведен в табл. 4.7.

Т а б л и ц а 4.7

Порода	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	ПП П	орган. вещ-ва
Опока	84,88	4,6	3,12	0,12	0,38	1,05	0,53	0,24	1,87	2,98

Для изучения структурно-фазовых превращений опоки в процессе ее нагревания применяли комплексный метод исследования, включающий определение фазового состава, проведение дилатометрического и рентгенофазового анализа, электронномикроскопических наблюдений, а также петрографических исследований в отраженном, поляризованном и люминисцентном свете. Опыты показали, что в процессе нагревания происходило смешанное твердожидкостное спекание опоки. Спекание сопровождалось кристаллизацией аморфной SiO<sub>2</sub> в кристобалит и оплавлением кристаллических новообразований (гематита), обеспечивающих формирование прочной структуры твердой фазы заполнителя.

Для определения важнейших физико-механических свойств опоки и термолита из породы были изготовлены с помощью алмазного диска образцы-призмы правильной геометрической формы в количестве 100 штук. Высота образцов была в пределах от 15 до 30 мм, а сечение от 8×8 до 16×16 мм.

Обжиг образцов проводили при температуре 1190, 1200, 1240, 1250 и 1270 °С. Время обжига 7...8 мин. Термоподготовка при температуре 300-700 °С в течение 15...30 мин. Остывание образцов после обжига как в естественных лабораторных условиях, так и в остывающей от 300 °С муфельной печи. Около 30 образцов, обожженных при температуре 1240 °С, остывали непосредственно в выключенной печи обжига.

Независимо от режима термообработки возникающие термические напряжения в материале приводили к возникновению в образцах более крупного сечения одной или нескольких поверхностных трещин, видимых невооруженным глазом и ориентированных, как правило, перпендикулярно продольной оси образца. В более мелких образцах трещины обжига заметны лишь под микроскопом. В целом, термическая обработка не вызывала изменения геометрии и состояния поверхности образцов, полученных после их выпиливания из породы, и они были пригодны под наклейку тензодатчиков. Деформационные свойства термолита и опоки определяли тензометрическим методом с помощью прибора АИД-1М. При



этом при наклейке тензорезисторов их базу располагали вне пределов видимых невооруженным глазом поверхностных трещин. Для замера продольных деформаций были использованы тензодатчики с базой 10 мм. Физико-механические свойства породы определяли на образцах, предварительно высушенных при 105 °С.

В табл. 4.8 приведены основные свойства необожженной и обожженной опоки Кижеватовского месторождения, определенные в соответствии с ГОСТ 9758-77. Значения доверительных оценок важнейших свойств определены с надежностью 0,95. При этом следует отметить, что прочностные и деформационные свойства термолита вычислены как средние по результатам испытания 30 образцов. Для определения других свойств опоки и термолита использовались данные результатов испытаний 10 образцов.

Т а б л и ц а 4.8

Свойства	Единица измерения	Опока	
		необожженная	обожженная
Объемная плотность в куске	г/см <sup>3</sup>	1,51±0,03	1,43±0,105
Пикнометрическая плотность	“	2,02-2,4	2,32
Водопоглощение по массе	%	16,9±5,61	14,1±1,68
Водопоглощение по массе за 48 ч	“	23,9±5,03	-
Прочность при осевом сжатии	МПа	45,88±5,03	47,37±7,85
Коэффициент размягчения		0,63	0,80
Коэффициент размягчения за 48 ч водопоглощения		0,49	-
Начальный модуль упругости при $\eta=0,2R$	МПа	11128±4544	4984±1201
Модуль деформации при $\eta=0,9R$	“	9418±3188	5902±1034
Сжимаемость при $\eta=0,9R$	мм/м	4,434±1,676	6,593±0,682
Объемная огневая усадка	%	-	5,02±0,82

Из данных табл.4.8 видно, что объемная плотность термолита несколько ниже, чем у породы. Лишь на незначительной части образцов, характеризовавшихся объемной огневой усадкой в пределах 9...13 %, наблюдали увеличение объемной плотности. Использование корреляционного анализа при изучении зависимости между величинами объемной огневой усадки и объемной плотности опоки показало отсутствие линейной зависимости между этими величинами, так как коэффициент корреляции был равен 0,04. В то же время между объемной огневой усадкой и температурой обжига усматривается линейная корреляционная зависимость. При этом следует отметить, что коэффициент корреляции этой зависимости оказался отрицательным и был равен 0,65. Отсюда следует, что обжиг опоки в интервале температур от 1190 до 1270 °С сопровождался уменьшением объемной огневой усадки с увеличением температуры.

Из рассмотрения прочности на сжатие следует, что в результате обжига прочность материала не претерпевала принципиальных изменений. Однако, дисперсия прочности термолита несколько возросла. Коэффициент размягчения опоки был равен 0,63, а за 48 часов водопоглощения – 0,49.

Коэффициент размягчения термолита составил 0,8. Изучение морозостойкости термолита показало, что он не выдерживал 15 циклов замораживания и оттаивания. Что касается деформационных свойств, то, как видно из данных табл. 4.8, обжиг опоки приводит к существенному, примерно в два раза, уменьшению значения начального модуля упругости термолита. Предельная сжимаемость при уровне загрузки, равном 0,9, составляла 4,434 и 6,593 мм/м соответственно для опоки и термолита. Значения предельной сжимаемости термолита значительно превосходят сжимаемость зерен керамзита [13]. Определение упругой характеристики термолита при осевом сжатии, вычисляемой из отношения модуля упругости к пределу прочности, показало, что она примерно в 5-6 раз меньше упругой характеристики зерен керамзита с объемной плотностью, равной 1,0.

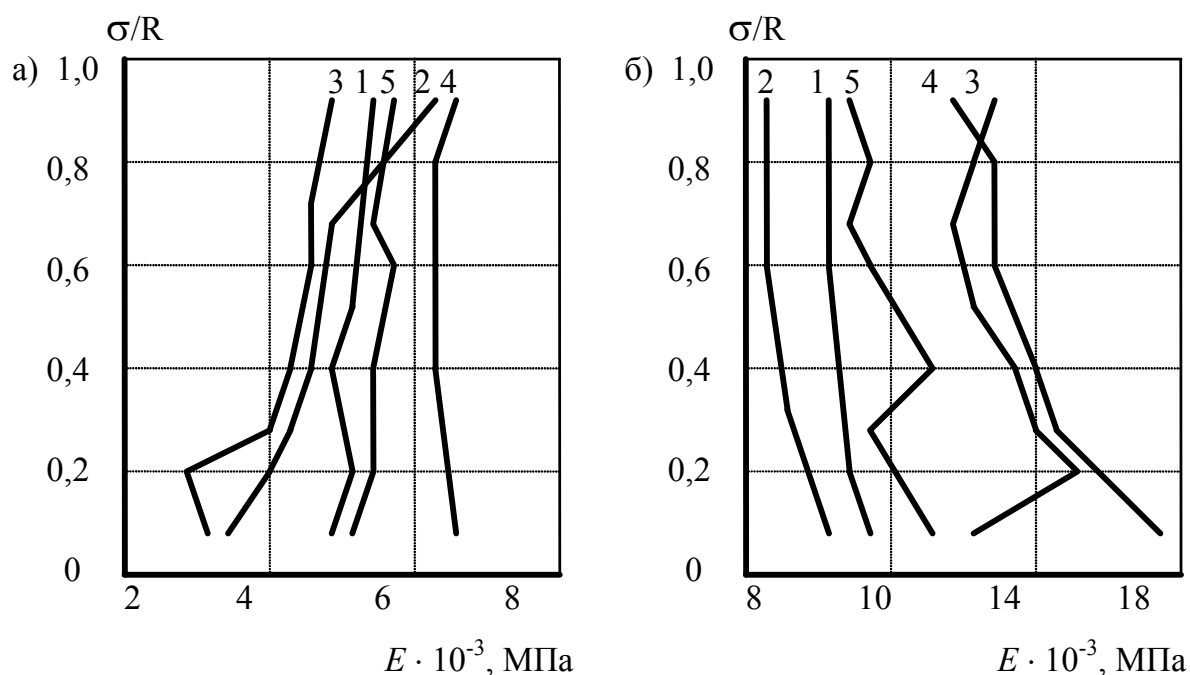


Рис. 4.15. Характер изменения модуля деформаций термолита (а) и опоки (б) с ростом уровня напряжений:

- а) 1 –  $\gamma_k = 1,3 \text{ г/см}^3$ ; 2 –  $\gamma_k = 1,42 \text{ г/см}^3$ ; 3 –  $\gamma_k = 1,43 \text{ г/см}^3$ ;  
 4 –  $\gamma_k = 1,48 \text{ г/см}^3$ ; 5 –  $\gamma_k = 1,53 \text{ г/см}^3$ ;  
 б) 1 –  $\gamma_k = 1,48 \text{ г/см}^3$ ; 2 –  $\gamma_k = 1,49 \text{ г/см}^3$ ; 3 –  $\gamma_k = 1,56 \text{ г/см}^3$ ;  
 4 –  $\gamma_k = 1,58 \text{ г/см}^3$ ; 5 –  $\gamma_k = 1,68 \text{ г/см}^3$

На графиках рис. 4.15 показан характер изменения модуля деформаций заполнителя на кривой его нагружения. Из графиков отчетливо видно, что

с повышением уровня загрузки кривая  $\sigma - \varepsilon$  образцов из опоки характеризовалась выпуклостью к оси напряжения, а для образцов термолита, – наоборот, выпуклостью к оси деформации. Выпуклость кривых нагружения  $\sigma - \varepsilon$  к оси деформаций характерна и для керамзитового заполнителя [13]. Анализ графиков рис. 4.15 показывает, что с ростом уровня напряжения происходит не только повышение значений модуля деформации термолита, но и улучшение показателя однородности модуля для данной выборочной совокупности образцов. Вычисление коэффициента вариации показало, что однородность значений модуля деформации при уровне нагружения  $0,9R$  была примерно на 27 % лучше, чем у начального модуля упругости. Отмеченный характер изменения однородности модуля деформации термолитового заполнителя в линейном напряженном состоянии, вероятно, будет иметь место и для заполнителя в объемном напряженном состоянии в бетоне, что окажет позитивное влияние на однородность поля напряжений в структуре термолитобетона.

Таким образом, структурно-фазовые превращения, происходящие в опоке при ее обжиге, сопровождаются не только уменьшением значений модуля упругости, но и принципиальным изменением характера диаграмм сжатия пористого заполнителя.

Сравнивая термолитовый заполнитель с керамзитовым, можно говорить о значительном преимуществе термолитового заполнителя по прочности. Что же касается упругих свойств, то объективное суждение можно будет составить по результатам испытания термолито- и керамзитобетона. Полученные в опытах результаты позволяют судить о деформационных характеристиках термолита и производить его сравнение с другими искусственными крупными пористыми заполнителями по показателю модуля упругости – одной из важнейших структурных характеристик заполнителей конструкционного назначения, а также позволяет более обоснованно подходить к проектированию состава бетона на основе термолита.

#### 4.8. Механические свойства природных заполнителей

Совокупных сведений о динамическом модуле упругости, коэффициенте внутреннего трения и параметрах разрушения заполнителей из горных пород в специальной литературе практически нет. Нами проведены обширные исследования в этом направлении [21...23].

В соответствии с подходом механики разрушения композитных материалов реальная прочность материала связывается с его энергией разрушения, модулем упругости и размером дефекта структуры, обуславливающим начало разрушения. При этом предсказано теоретически и показано экспериментально влияние дисперсной фазы на три указанных выше фактора, от которых зависит прочность [24].

Важнейшим параметром механического поведения структуры материалов конструкционного назначения является трещиностойкость (вязкость разрушения), характеризующая способность материала тормозить развитие дефектов структуры и определяющая способность материала как противостоять хрупкому разрушению, так и сопротивляться развитию постепенного разрушения в течение заданного времени [25...27].

В этой связи оценка параметров механического поведения горных пород, используемых в качестве заполнителей (дисперсной фазы) для бетонов, влияющих на фактор реальной прочности цементного композита, представляет не только теоретический интерес, но и большую практическую важность, так как в задаче выбора заполнителей, особенно для бетонов нового поколения, эти вопросы весьма слабо освещены в специальной литературе.

Для исследования были изготовлены опытные образцы следующих размеров: 24×60×300 мм из гранита; 23×43×340 мм из известняка; 20×50×300 мм из мрамора; 40×40×200 мм из туфа. Из каждого материала было изготовлено по 15 образцов-близнецов.

На каждом образце последовательно определяли: динамический модуль упругости  $E_d$  и коэффициент внутреннего трения  $K_{BT}$  с помощью прибора ИКВТ-2; предельную деформативность  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_n$  растянутой зоны образца при изгибе с помощью тензодатчиков базой 30 мм и измерителя деформаций АИД-1М; условный критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_c^*$  при неравновесных механических испытаниях на изгиб образцов типа I по методике линейной механики разрушения с использованием разрывной машины типа F-1000; акустическую эмиссию образцов на кривой нагружения с помощью специального акустико-эмиссионного устройства [29] в полосе частотного диапазона 50...150 кГц; энергию разрушения  $G$ ; предел прочности на растяжение при изгибе  $R_{ри}$ .

Подготовку образцов и их испытание для оценки перечисленных характеристик проводили в соответствии с методическими рекомендациями по измерению коэффициента внутреннего трения и динамического модуля упругости с помощью прибора типа ИКВТ-2 [28] и ГОСТ 29167. Нагружение образцов производили ступенями в 0,1 ожидаемой прочности на растяжение при изгибе, на каждой ступени нагружения образцы выдерживали в течение 1...1,5 минут для записи показаний приборов или до полного прекращения акустического излучения. Скорость движения подвижного захвата во всех опытах была одинаковой и составляла  $166 \cdot 10^{-7}$  м/с. С целью получения хорошего акустического контакта преобразователь АЭ прижимался с постоянным усилием к торцевой поверхности образца-призмы через тонкий слой петролатумной смазки. В данной работе в качестве информативных параметров АЭ при изучении трещиностойкости горных пород приняты: суммарная энергия

импульсов АЭ на диаграмме нагружения опытных образцов и дифференциальное приращение энергии импульсов АЭ на этапах нагружения. Метод АЭ является наиболее надежным методом определения нагрузки  $F_c^*$ , соответствующей динамическому началу движения магистральной трещины при неравновесных механических испытаниях, которая используется для оценки силового критерия вязкости разрушения – критического коэффициента интенсивности напряжений –  $K_c^*$ .

В основу методики оценки силовых и энергетических критериев разрушения положены рекомендации ГОСТ 29167 с использованием метода акустической эмиссии (АЭ) для оценки самого процесса разрушения опытных образцов в реальном масштабе времени.

В табл. 4.9 приведены средние арифметические значения структурно-механических параметров горных пород, полученные в процессе исследования.

Т а б л и ц а 4.9

Параметры конструкционной прочности горных пород

Параметры	Горная порода			
	гранит	известняк	мрамор	туф
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,78	2,44	2,73	1,70
Прочность $R_{\text{ри}}$ , МПа	15,57	8,11	23,47	6,52
Коэффициент изменчивости $R_{\text{ри}}$ , %	3,5	4,9	4,3	5,2
Динамический модуль упругости, $E_d$ , МПа	40840	34120	89780	11830
Коэффициент изменчивости $E_d$ , %	12,8	12,1	7,0	15,4
Коэффициент внутреннего трения, $K_{\text{ВТ}}$	0,01224	0,00519	0,00192	0,00320
Коэффициент изменчивости $K_{\text{ВТ}}$ , %	15,6	11,8	16,6	26,0
Деформативность растянутой зоны $\varepsilon_c$ при достижении нагрузки $F_c^*$ , мм/м	0,13	0,87	0,10	0,21
Предельная деформативность растянутой зоны, $\varepsilon_c$ , при нагрузке $F_c^*$ , мм/м	0,36	1,07	0,30	0,31
Условный критический коэффициент интенсивности напряжений, $K_c^*$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	1,270	0,785	1,684	0,614
Коэффициент изменчивости $K_c^*$ , %	5,8	6,3	5,7	7,8
Энергия разрушения $G_c$ при достижении нагрузки $F_c^*$ и деформативности $\varepsilon_c$ , Дж/м <sup>2</sup>	138	401	93,8	109,4
Энергия разрушения $G_n$ при нагрузке $F_c^*$ и достижении предельной деформативности $\varepsilon_n$ , Дж/м <sup>2</sup>	296	753	281	161,5
Суммарная энергия АЭ, $\mathcal{E}_{\text{АЭ}}$ , при достижении нагрузки $F_c^*$ и деформативности $\varepsilon_c$ , В <sup>2</sup> /см <sup>2</sup>	0,255	0,022	0,129	0,388
Суммарная энергия АЭ, $\mathcal{E}_{\text{АЭ}}$ , при нагрузке $F_c^*$ и достижении предельной деформативности $\varepsilon_n$ , В <sup>2</sup> /см <sup>2</sup>	3,133	0,394	0,577	0,697

Силовую характеристику трещиностойкости для образцов типа I при трехточечном изгибе,  $R_{\text{пр}}$ , вычисляли по формуле

$$R_{\text{пр}} = \frac{3F_c^* \cdot L}{2tb^2 \cdot (1-\lambda)^2}, \quad (4.11)$$

где  $F_c^*$  – максимальная (разрушающая) нагрузка, Н;  $L$  – расстояние между опорами, м;  $t$  и  $b$  – ширина и высота сечения, м;  $\lambda = a/b$  – относительная длина надреза.

Динамический модуль упругости,  $E_d$ , определяли по формуле [28]:

$$E_d = 0,965 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{t}{b}\right)^3 \cdot \frac{P \cdot f^2}{a} \cdot T, \quad (4.12)$$

где  $l, b, a$  – соответственно, длина, высота, ширина образца, см;  $P$  – масса образца, г;  $f$  – резонансная частота колебаний изгиба, Гц;  $T$  – коэффициент, учитывающий размер образца ( $T=1,07 \dots 1,2$ );  $0,965 \cdot 10^{-6}$  – коэффициент, учитывающий основной вид колебаний образца и размерность выбранных единиц измерения.

Коэффициент внутреннего трения определяли по формуле [28]:

$$K_{\text{вТ}} = \frac{\Delta f}{\sqrt{3}f}, \quad (4.13)$$

где  $\Delta f$  – ширина резонансной характеристики образца на уровне половины максимальной амплитуды изгибных колебаний по обе стороны от резонанса.

Условный критический коэффициент интенсивности напряжений,  $K_c^*$ , определяли по зависимости [30]:

$$K_c^* = \frac{3F_c^* \cdot L_0}{2b^{3/2} \cdot t} \cdot \sqrt{\frac{a_0}{b}} \cdot (1,93 - 3,07\lambda + 14,53\lambda^2 - 25,11\lambda^3 + 25,8\lambda^4), \quad (4.14)$$

где  $F_c^*$  – критическая нагрузка начала движения трещины;  $L_0$  – расстояние между опорами, равное  $3,8b$ ;  $b$  – высота образца;  $t$  – ширина образца;  $a_0$  – глубина надреза;

$$\lambda = \frac{a_0}{b}.$$

Энергетические характеристики трещиностойкости  $G$ , Дж/м<sup>2</sup>, определяли по формуле  $G = A/S$ , где  $A$  – полная работа разрушения, Дж;  $S$  – площадь разрушения, м<sup>2</sup>. В свою очередь,  $A = F_c^* \cdot \varepsilon_c(\varepsilon_n)$ , где  $\varepsilon_c$  и  $\varepsilon_n$  –

соответственно, деформативность растянутой зоны  $\varepsilon_c$  и предельная деформативность  $\varepsilon_n$ .

Суммарную энергию акустической эмиссии  $\mathcal{E}_{АЭ}$  как критерий трещиностойкости образцов,  $\text{В}^2 \cdot \text{см}^{-2}$ , определяли по [28] путем отношения зафиксированной акустико-эмиссионным устройством энергии АЭ,  $\mathcal{E}_{АЭ}$ ,  $\text{В}^2$ , при нагружении образца до деформации  $\varepsilon_c$  и  $\varepsilon_n$  к поверхности его разрушения,  $S$ ,  $\text{см}^2$ .

Коэффициент изменчивости  $R_{\text{ри}}$  находился в пределах от 3,5 % – у гранита до 5,2 % – у туфа;  $E_d$  – от 7 % у мрамора до 15,4 % у туфа;  $K_c^*$  – от 5,7 % у мрамора до 7,8 % у туфа; а коэффициент изменчивости  $K_{\text{ВТ}}$  составлял 11,8 % у известняка, 15,6 % у гранита, 16,6 % у мрамора и 26,0 % у туфа. То есть наиболее изменчивым свойством обладал  $K_{\text{ВТ}}$ , характеризующий кристаллохимическое качество микроструктуры материала.

Анализируя экспериментальные результаты, приведенные в табл. 4.9, следует отметить, что наибольшие значения динамического модуля упругости показали образцы из мрамора. Образцы из мрамора показали и наибольшие значения  $R_{\text{ри}}$  и  $K_c^*$ . Что касается значений  $K_{\text{ВТ}}$ , являющегося мерой внутреннего трения реальных материалов, то он оказался самым высоким у образцов из гранита, а самым низким – из мрамора. Это значит, что гранит обладает лучшей способностью необратимо превращать в теплоту механическую энергию, сообщенную ему в процессе деформирования. Другими словами, доля плотности энергии микропластических деформаций в зоне образующейся новой поверхности в общей эффективной поверхностной энергии материала на порядок выше у образцов гранита, чем у образцов сравниваемых пород.

Образцы известняка показали наибольшую растяжимость и достаточно плавный характер кривой деформирования. Образцы же гранита, мрамора и туфа показали предельную растяжимость при изгибе в два раза меньше, чем у известняка. При этом кривые деформирования образцов гранита, мрамора и туфа отличаются более крутым изломом кривых в сторону оси напряжений перед разрушением образцов.

На рис. 4.16–4.19 представлены амплитудно-энергетическое распределение суммарной энергии импульсов АЭ и дифференциальное приращение энергии импульсов АЭ на этапах нагружения опытных образцов. Из анализа суммарной энергии импульсов АЭ и дифференциального приращения энергии импульсов АЭ на диаграммах нагружения следует отметить, что излучение акустических волн напряжений, вызванное внутренней динамической перестройкой структуры материала под воздействием механической нагрузки для рассматриваемых в исследовании горных пород, имеет существенное как качественное, так и количественное различие.

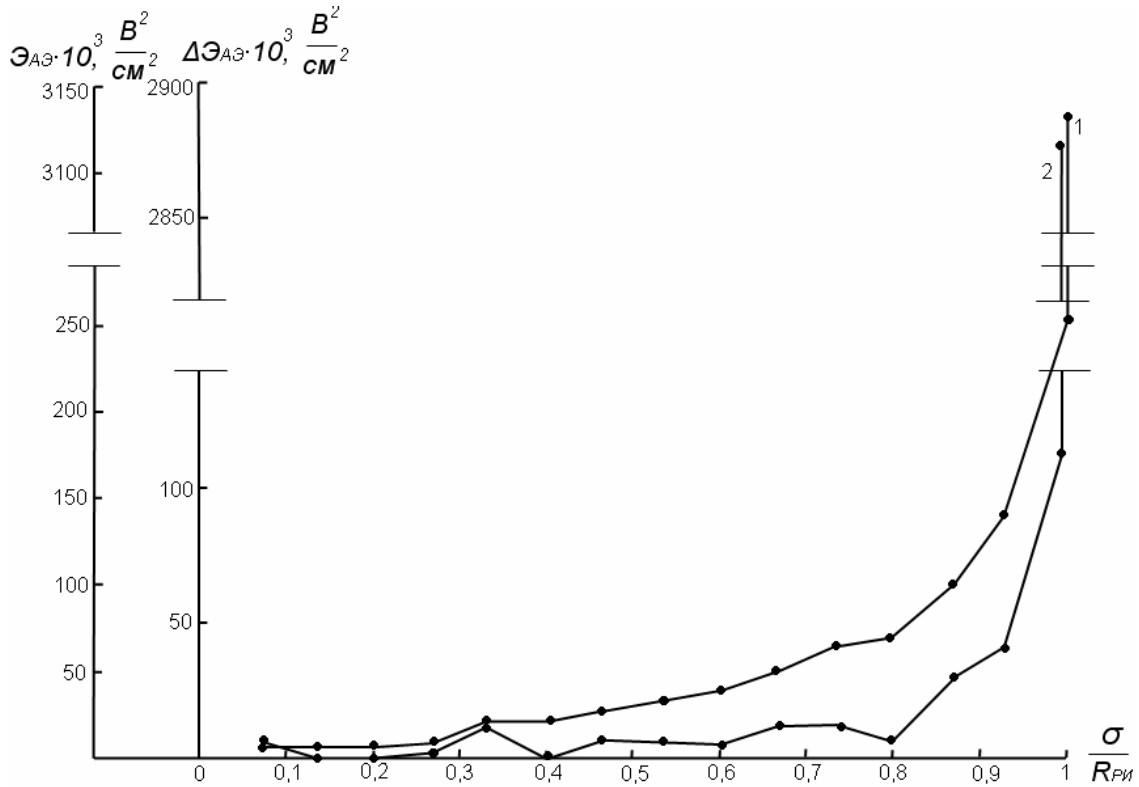


Рис. 4.16. Зависимость энергии акустической эмиссии  $\mathcal{E}_{\text{АЭ}}$  (1) и дифференциального приращения энергии акустической эмиссии  $\Delta\mathcal{E}_{\text{АЭ}}$  (2) гранита от интенсивности нагружения образцов типа I по ГОСТ 29167 при трёхточечном изгибе

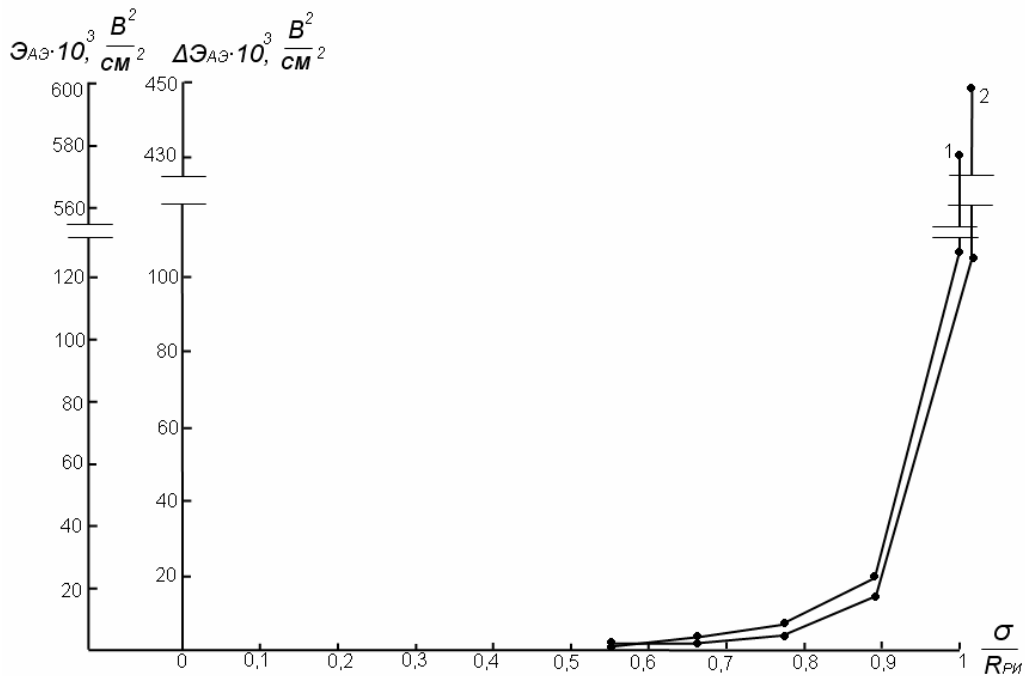


Рис. 4.17. Зависимость энергии акустической эмиссии  $\mathcal{E}_{\text{АЭ}}$  (1) и дифференциального приращения энергии акустической эмиссии  $\Delta\mathcal{E}_{\text{АЭ}}$  (2) мрамора от интенсивности нагружения образцов типа I по ГОСТ 29167 при трёхточечном изгибе



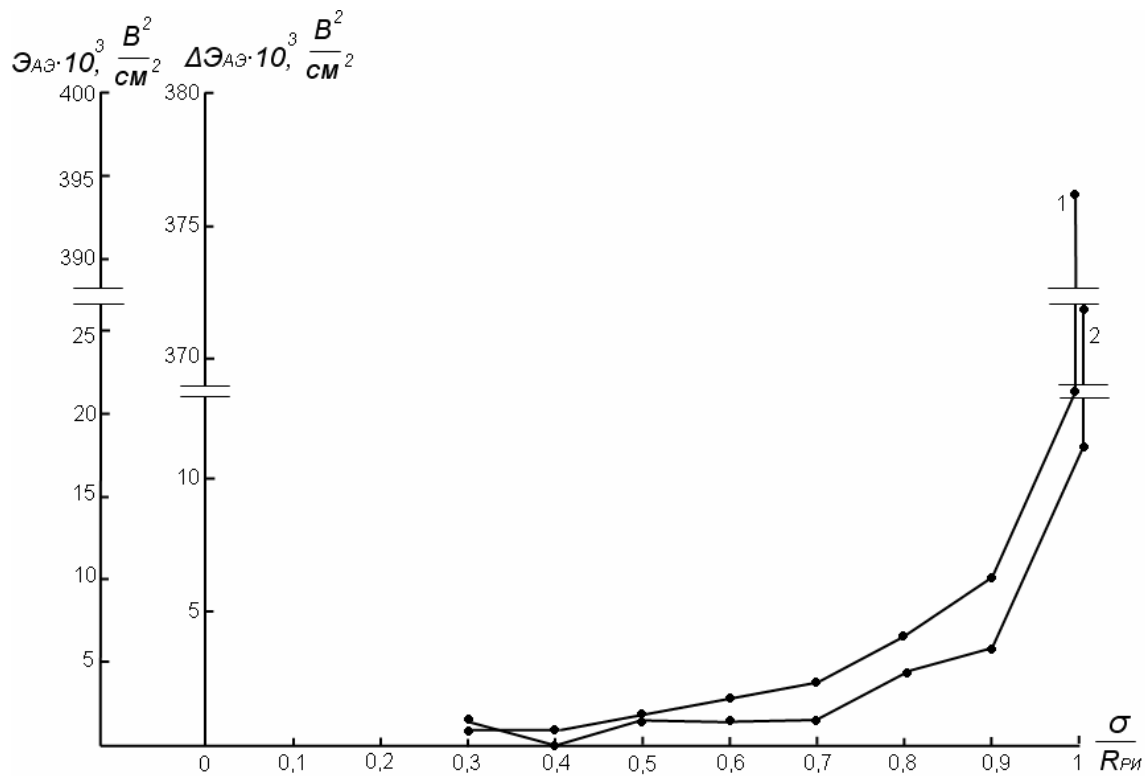


Рис. 4.18. Зависимость энергии акустической эмиссии  $\mathcal{E}_{\text{АЭ}}$  (1) и дифференциального приращения энергии акустической эмиссии  $\Delta\mathcal{E}_{\text{АЭ}}$  (2) известняка от интенсивности нагружения образцов типа I по ГОСТ 29167 при трёхточечном изгибе

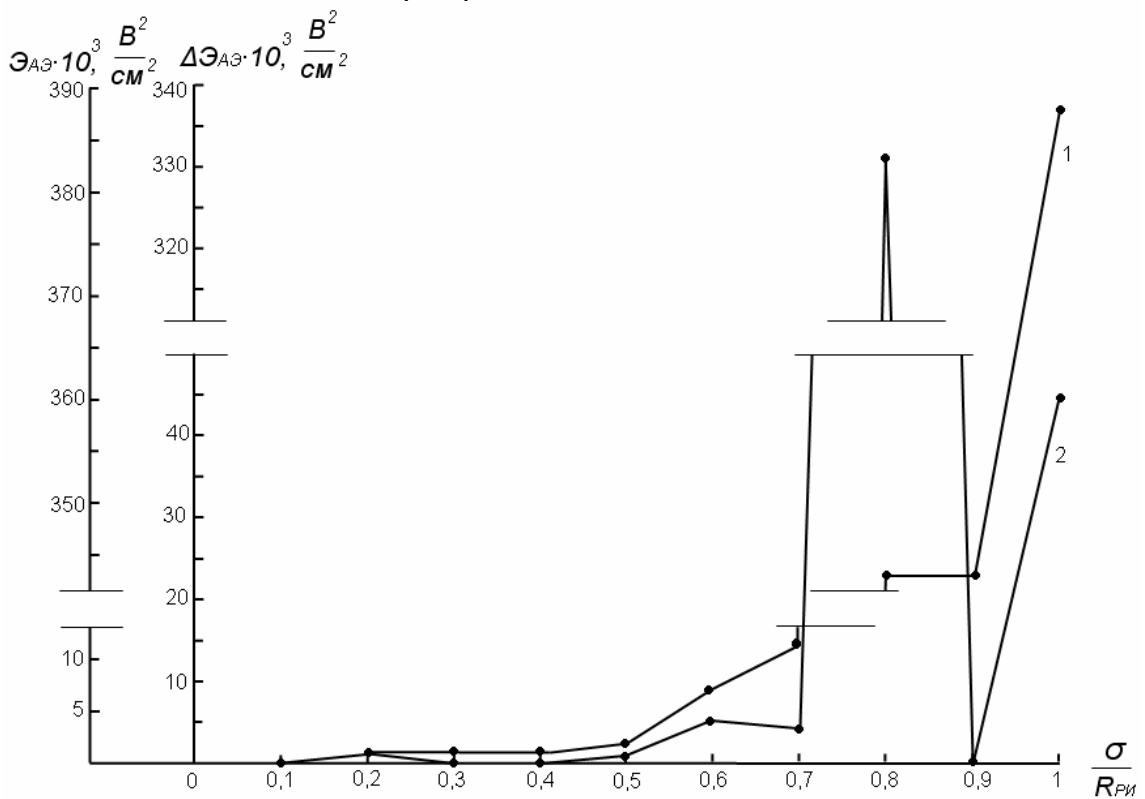


Рис. 4.19. Зависимость энергии акустической эмиссии  $\mathcal{E}_{\text{АЭ}}$  (1) и дифференциального приращения энергии акустической эмиссии  $\Delta\mathcal{E}_{\text{АЭ}}$  (2) арктического туфа от интенсивности нагружения образцов типа I по ГОСТ 29167 при трёхточечном изгибе

Анализируя акустическую эмиссию, полученную на образцах из гранита (рис. 4.16), следует отметить, что излучение АЭ фиксировали с первого этапа нагружения. При этом до интенсивности напряжения, равного  $0,7 R_{\text{ри}}$ , фиксируется излучение АЭ только при приложении нагрузки. Начиная с этапа  $0,8 R_{\text{ри}}$ , стала проявляться акустическая эмиссия и при выдержке образца под нагрузкой. На следующем этапе выдержки под постоянной нагрузкой зафиксировано значительное дифференциальное приращение излучения АЭ, что свидетельствует о локальной перестройке структуры гранита. Сравнивая характер энергетического распределения АЭ гранита с его коэффициентом внутреннего трения (см. табл. 4.9), который имел наибольшие значения из сравниваемых пород, можно констатировать, что зернистая поликристаллическая структура гранита является типичной композитной структурой, которая характеризуется высокой степенью превращения в теплоту механической энергии, сообщенной ей в процессе деформирования, и сопротивляемостью разрушению, что и подтверждается методами исследования АЭ и внутреннего трения. При этом необходимо обратить внимание на абсолютные значения величин АЭ, которые у гранита значительно превосходят показатели мрамора, а тем более, известняка и туфа.

Так, энергетическое распределение АЭ образцов из мрамора (рис. 4.17) характеризуется тем, что первые излучения энергии АЭ фиксировали на уровне нагружения  $0,5 R_{\text{ри}}$ . На последующих более высоких уровнях нагружения фиксировали постепенное увеличение излучения импульсов АЭ. И лишь на уровне загрузки, равном  $0,85-0,95 R_{\text{ри}}$  происходит взрывной выброс энергии импульсов акустической эмиссии, превышающий на один-полтора порядка предыдущий выброс энергии импульсов АЭ. При этом следует подчеркнуть, что образцы из мрамора при выдержке на всех этапах нагружения не излучали АЭ, что свидетельствует об однородности напряженно-деформированного состояния мелкокристаллической весьма совершенной микроструктуры этого материала и отсутствии пластических деформаций даже перед самым разрушением. По характеру излучения энергии АЭ мрамор вплоть до разрушения деформируется упруго, характер его разрушения весьма хрупкий, и, следовательно, он очень чувствителен к дефектам структуры и характеризуется малой вязкостью разрушения (терциностойкостью).

Анализируя энергетическое распределение импульсов АЭ образцов туфа (рис. 4.19), следует отметить, что пористый материал обладает большей акустической «шумностью». Уже на четвертом этапе нагружения-выдержки вулканический туф проявляет пластические деформации, являющиеся основным источником акустических сигналов, которые протекают и на всех последующих этапах вплоть до разрушения.

Стохастический характер энергетического распределения импульсов АЭ на кривых нагружения опытных образцов позволяет использовать для анализа процесса зарождения, развития и движения дефектов структуры подходы синергетики, изучающей процессы самоорганизации, развития устойчивости и распада структур. Стохастичность импульсов АЭ на этапах нагружения обусловлена неравновесными фазовыми переходами, отвечающими особой точке (точке бифуркации), при достижении которой скачкообразно изменяются свойства, обусловленные самоорганизацией процесса. По характеру потери устойчивости однородного состояния равновесия и необратимого перехода в неоднородное стационарное состояние, устойчивое относительно малых возмущений, рассматриваемые структуры горных пород относятся к диссипативным структурам.

Анализ зависимостей сопротивления горных пород разрушению по энергетическому распределению импульсов АЭ (рис. 4.16–4.19) с позиций синергетики позволяет заключить, что эта зависимость является естественно присущей процессу разрушения – проявлять при разрушении одного и того же материала разные свойства в точках бифуркации, отвечающих смене как типа диссипативных структур, так и микромеханизма разрушения, что подтверждается численными значениями коэффициента изменчивости силового критерия разрушения  $K_c^*$  исследуемых материалов.

Таким образом, экспериментальная комплексная оценка силовых, энергетических, деформационных и акустических параметров механического поведения горных пород позволяет предложить критерий конструкционного качества заполнителей  $K_k$  при их выборе для бетонов повышенной прочности и надежности. Таким критерием качества, на наш взгляд, может быть безразмерное произведение  $K_k = E_d \cdot K_{BT} \cdot K_c^* \cdot G_c$ , а в первом приближении – произведение  $E_d \cdot K_{BT}$ , сомножители которого определяют неразрушающим методом исследования с помощью прибора ИКВТ-2. Критерий качества  $K_k$  заполнителей из горных пород в определенной мере согласовывает требования, предъявляемые при выборе заполнителя, с современными воззрениями на сущность реальной прочности композитных материалов.

Как известно, в обычном бетоне доля заполнителей занимает до 80 % его объема, при этом большая часть этого объема приходится на крупный заполнитель. Основным параметром бетона, на который ориентируются при подборе состава, является его прочность, на которую существенное влияние оказывают зерновой состав, прочность и чистота заполнителя. Поэтому правильный выбор заполнителей для бетона, их разумное использование является одной из важнейших задач технологии бетона [31].

Анализ суммарной энергии импульсов АЭ и дифференциального приращения энергии импульсов АЭ на диаграммах нагружения образцов сравниваемых горных пород показал, что излучение акустических волн

напряжений, вызванное внутренней динамической перестройкой структуры рассматриваемых материалов под воздействием силовой нагрузки, имеет существенное качественное и количественное различие.

Представляют практический и теоретический интерес зависимости изменения генерируемых ультразвуковых (УЗ) импульсов АЭ от вида породы и интенсивности нагружения. Технические характеристики акустико-эмиссионного устройства были приведены в работе [29].

В опытах регистрировали амплитуды импульсов АЭ на двух уровнях  $A_1$  и  $A_2$ : первый уровень в диапазоне 0,05-0,5В, второй уровень – выше 0,5В. Нагружение образцов типа I по ГОСТ 29167-91, как было отмечено выше, производили ступенями в 0,1 ожидаемой прочности при изгибе. Скорость движения подвижного захвата испытательной машины FM-1000 во всех опытах была одинаковой и составляла  $166 \cdot 10^{-7}$  м/с.

Излучение импульсов АЭ отражает развитие деформирования и разрушения материала на разных масштабных уровнях и разную природу генерируемых сигналов, в основе которых лежат различные физические явления: пластические деформации, характеризующиеся УЗ-импульсами АЭ относительно малой амплитуды  $A_1$ , а возникновение и развитие дефектов структуры материала излучают сигналы АЭ относительно большой амплитуды  $A_2$ . Измерение параметров указанных импульсов позволяет не только обнаруживать развитие дефектов и оценивать механическое поведение и параметры предельного состояния структуры, но и выявлять параметры материала, определяющие его трещиностойкость, понимание которых позволяет указать технологам оптимальные пути создания конструкционных бетонов нового поколения и реализации основной идеи разработки композиционных строительных материалов, заключающейся в соединении высокой прочности с хорошей вязкостью разрушения.

На рис. 4.20–4.23 представлена кинетика развития УЗ-импульсов АЭ  $N_1$  и  $N_2$  с дискриминационными амплитудами, соответственно,  $A_1$  и  $A_2$  и соотношение количества УЗ-импульсов  $N_1/N_2$  малых и больших амплитуд на кривой нагружения опытных образцов из гранита, мрамора, известняка и арктического туфа, по которым проводили идентификацию процесса разрушения в реальном масштабе времени.

Из анализа зависимостей (рис. 4.20–4.23) следует, что при прочих равных условиях регистрации параметров АЭ, интенсивность сигналов и характер изменения излучения параметров от уровня нагружения опытных образцов из материалов сравниваемых горных пород существенно отличаются друг от друга, что позволяет судить о прочностных свойствах материала, о развитии пластической и хрупкой составляющей процесса разрушения в режиме реального времени, а также прогнозировать дальнейшую работоспособность и предельные состояния структуры материала.

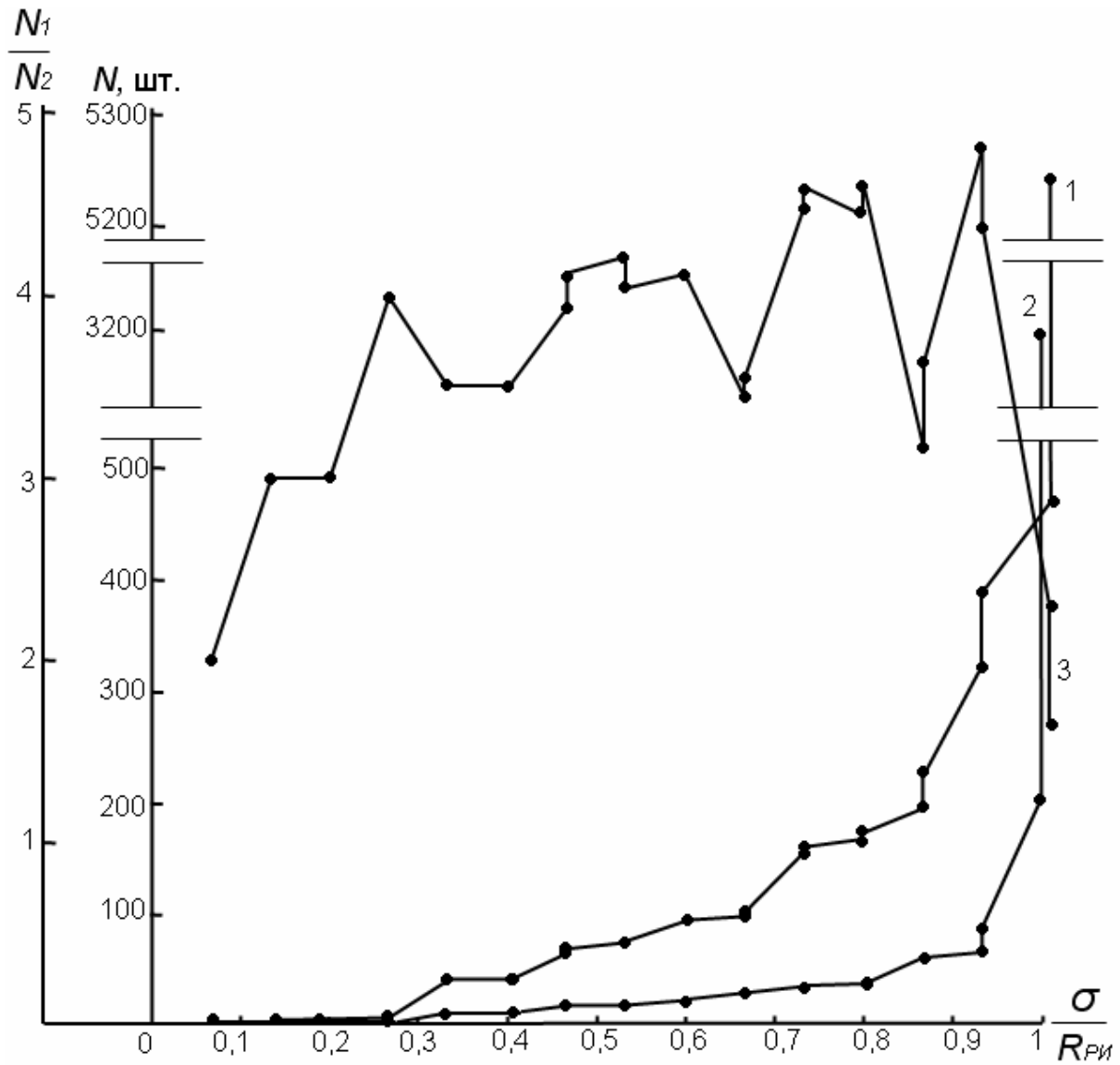


Рис. 4.20 Зависимость количества ( $N_1$  и  $N_2$ ) сигналов АЭ соответственно с амплитудами  $A_1$  и  $A_2$  и отношения  $N_1/N_2$  образцов гранита типа I по ГОСТ 29167 при трехточечном изгибе от интенсивности нагружения:

- 1 – амплитуда сигнала АЭ  $A_1 = 0,05-0,5$  В;
- 2 – амплитуда сигнала АЭ  $A_2 > 0,5$  В;
- 3 – отношение  $N_1/N_2$  сигналов АЭ

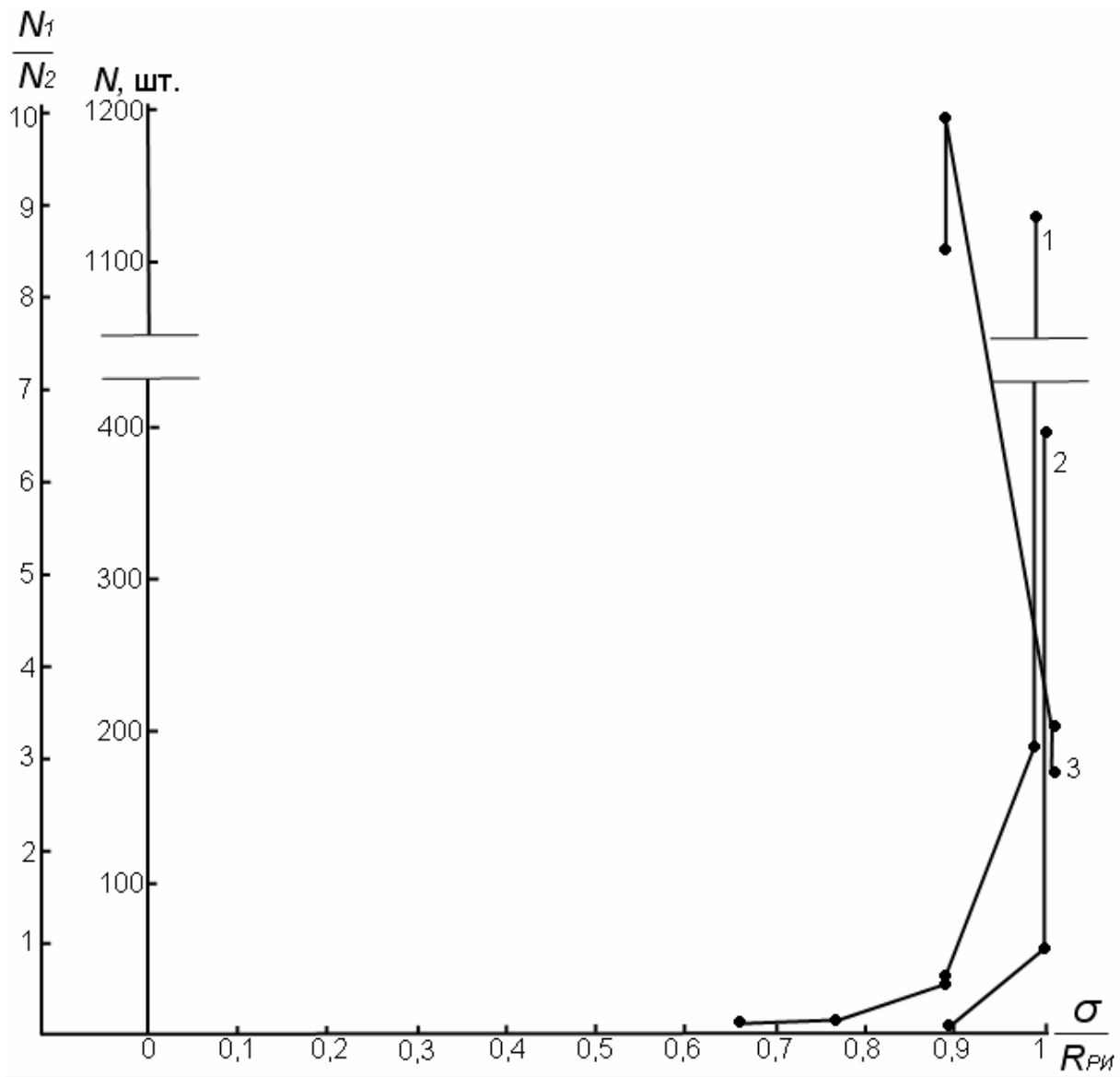


Рис. 4.21. Зависимость количества ( $N_1$  и  $N_2$ ) сигналов АЭ соответственно с амплитудами  $A_1$  и  $A_2$  и отношения  $N_1/N_2$  образцов мрамора типа I по ГОСТ 29167 при трехточечном изгибе от интенсивности нагружения:  
 1 – амплитуда сигнала АЭ  $A_1 = 0,05-0,5$  В;  
 2 – амплитуда сигнала АЭ  $A_2 > 0,5$  В;  
 – отношение  $N_1/N_2$  сигналов АЭ

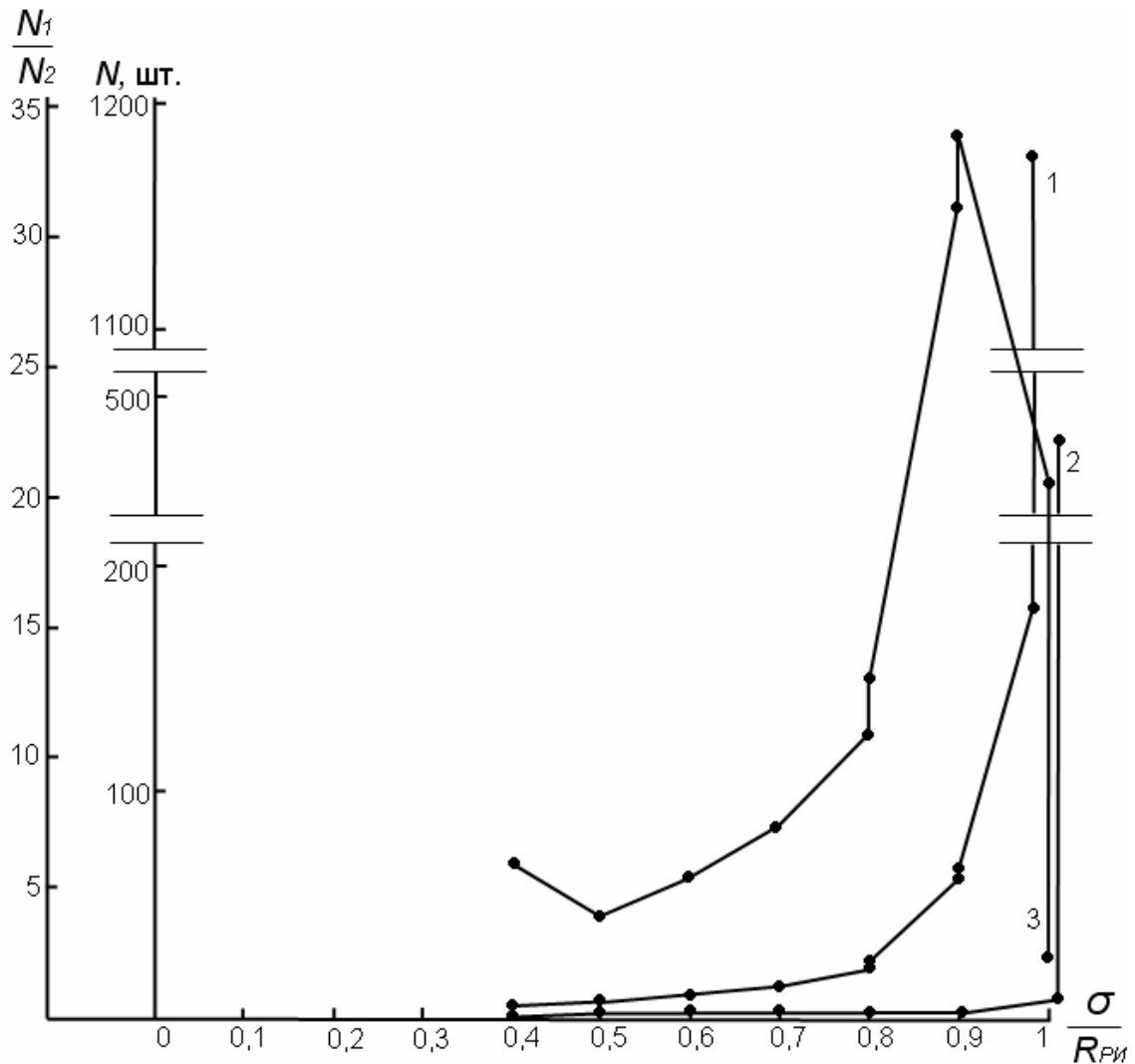


Рис. 4.22. Зависимость количества ( $N_1$  и  $N_2$ ) сигналов АЭ соответственно с амплитудами  $A_1$  и  $A_2$  и отношения  $N_1/N_2$  образцов известняка типа I по ГОСТ 29167 при трехточечном изгибе от интенсивности нагружения:

1 – амплитуда сигнала АЭ  $A_1 = 0,05-0,5$  В;

2 – амплитуда сигнала АЭ  $A_2 > 0,5$  В;

3 – отношение  $N_1/N_2$  сигналов АЭ

Так, первые сигналы АЭ с амплитудой  $A_1$  на диаграммах нагружения образцов гранита, мрамора, известняка и туфа (рис. 4.20 – 4.23) зарегистрированы, соответственно, при уровнях нагружения  $0,067$ ;  $0,66$ ;  $0,4$  и  $0,2 R_{ри}$ , а сигналы АЭ с амплитудой  $A_2$  – соответственно, при уровнях нагружения  $0,333$ ;  $0,89$ ;  $0,4$  и  $0,6 R_{ри}$ . При этом количество УЗ-импульсов АЭ  $N_1$  и  $N_2$  с амплитудами  $A_1$  и  $A_2$  при предельном уровне нагружения  $0,9-0,96$  составляло, соответственно,  $387$  и  $88$ ;  $190$  и  $58$ ;  $183$  и  $9$ ;  $158$  и  $24$ , что соответствует отношению  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$ , равному  $4,4$ ;  $3,3$ ;  $20$  и  $6,6$ .

При полном разрушении сравниваемых образцов было зарегистрировано УЗ-импульсов с амплитудами  $A_1$  и  $A_2$ , соответственно, 5243 и 3196; 1130 и 396; 1177 и 481; 824 и 460, что соответствует отношению  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$ , равному 1,64; 2,85; 2,45; 1,79.

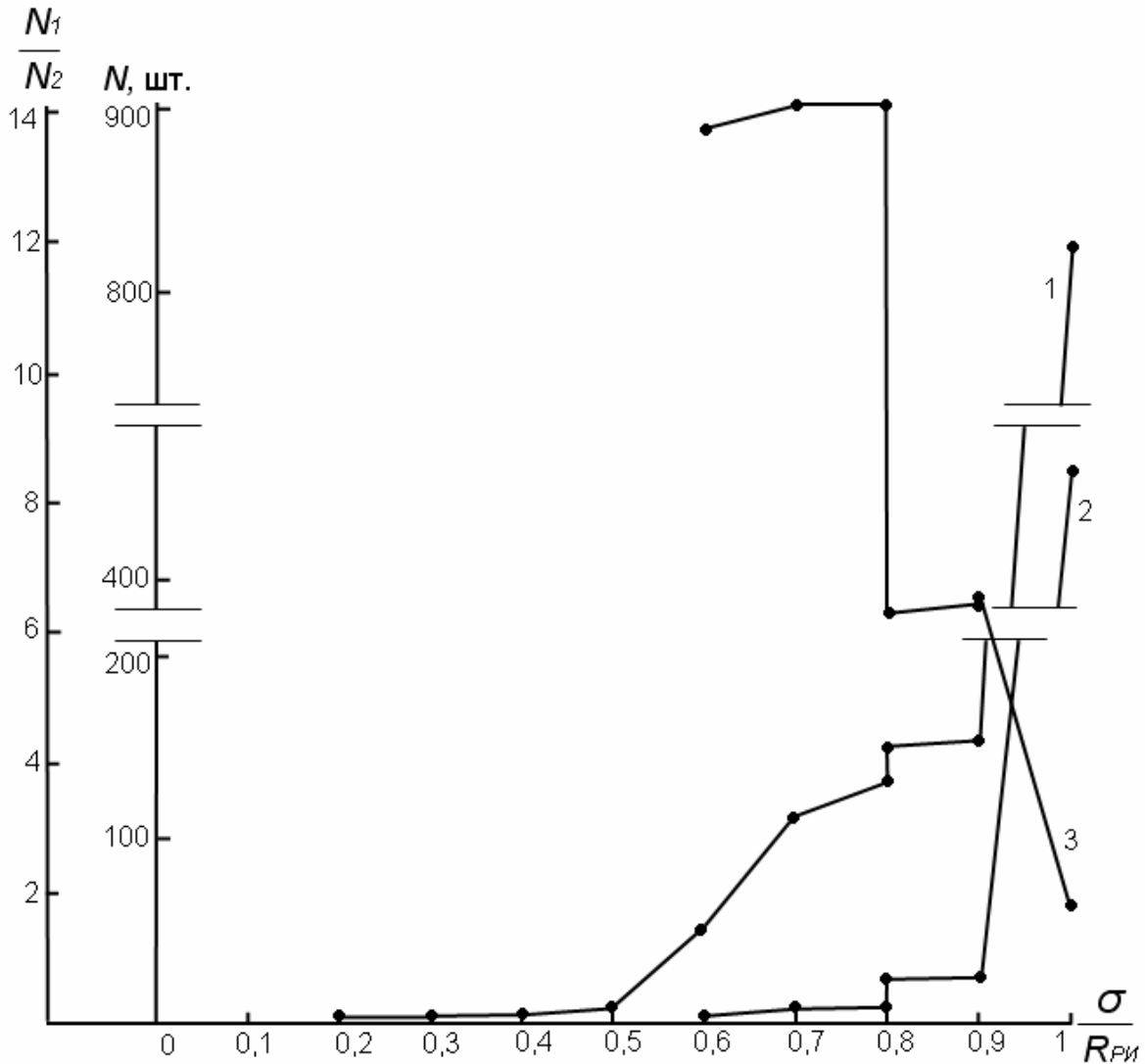


Рис. 4.23. Зависимость количества ( $N_1$  и  $N_2$ ) сигналов АЭ соответственно с амплитудами  $A_1$  и  $A_2$  и отношения  $N_1/N_2$  образцов арктического туфа типа I по ГОСТ 29167 при трехточечном изгибе от интенсивности нагружения:

1 – амплитуда сигнала АЭ  $A_1 = 0,05-0,5$  В;

2 – амплитуда сигнала АЭ  $A_2 > 0,5$  В;

3 – отношение  $N_1/N_2$  сигналов АЭ

Сравнивая зависимости изменения генерируемых УЗ-импульсов АЭ от интенсивности нагружения образцов каменных материалов (рис. 4.20–4.23), отличающихся не только генезисом, но и плотностью, прочностью, модулем упругости, коэффициентом внутреннего трения и энергией



разрушения, следует отметить как качественное, так и количественное различие анализируемых зависимостей, что отражает влияние совокупности названных факторов на механизм разрушения дисперсно-кристаллитной структуры этих горных пород под нагрузкой.

Для более эффективного анализа зависимостей изменения генерируемых УЗ-импульсов АЭ горных пород от интенсивности нагружения, более глубокого понимания процесса разрушения и выявления параметров материала, определяющих его трещиностойкость, целесообразно проводить этот анализ с учетом основных физико-механических свойств горных пород, приведенных в табл. 4.9, и полученных нами экспериментальным путем, значения которых согласуются с данными других исследователей [32].

Акустический параметр  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$  можно использовать для идентификации разрушения образцов сравниваемых пород на диаграмме нагружения с учетом различных физических явлений, лежащих в основе генерируемых сигналов АЭ с амплитудами  $A_1$  и  $A_2$ , и отражающих в общем случае вклад пластической и упругой (хрупкой) составляющих в суммарный процесс силового разрушения.

Особенность графических зависимостей рис. 4.20, полученных на образцах гранита, полнокристаллическая мелкозернистая структура которых является типичной композитной структурой, заключается в том, что акустический параметр  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$  наглядно отражает колебания этого отношения и стохастический характер амплитудного распределения УЗ-импульсов АЭ на кривой нагружения. При этом заслуживает внимания стохастический характер изменения акустического параметра  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$  и достаточно заметное его изменение на отдельных этапах нагружения до полного прекращения излучения сигналов АЭ с амплитудами  $A_1$  и  $A_2$ , что естественно находит отражение как в характере наклона кривых, так и в кинетике излучения генерируемых УЗ-импульсов АЭ с названными амплитудами на кривой нагружения. Стохастичность АЭ на кривой нагружения обусловлена неравновесными фазовыми переходами в композитной структуре материала, которые, с позиций синергетики, позволяют обосновать как наличие дискретных уровней энергии на единицу длины развития дефекта структуры, так и смену микромеханизма разрушения в точке бифуркации, при достижении которой скачкообразно изменяются свойства, обусловленные самоорганизацией процесса [33].

На рис. 4.21 представлены графические зависимости измерения генерируемых УЗ-импульсов АЭ для образцов из плотных белых разновидностей облицовочного уральского мрамора, отличающегося плотной весьма однородной микрокристаллической структурой.

Совместный анализ графических зависимостей рис. 4.20 и 4.21 с учетом совокупности физико-механических характеристик сравниваемых горных пород, приведенных в таблице, позволяет, прежде всего, конста-

тировать существенное различие механических свойств гранита и мрамора. Так, численные значения прочности при изгибе, динамического модуля упругости и условного критического коэффициента интенсивности напряжений образцов мрамора превышали значения механических характеристик образцов гранита, соответственно, в 1,5; 2,2 и 1,3 раза. При этом значения коэффициента внутреннего трения, являющегося мерой внутреннего трения структуры реальных материалов, были, напротив, в 6,38 раза выше у образцов гранита. С точки зрения механического поведения материала под динамической нагрузкой, это значит, что гранит обладает лучшей способностью необратимо превращать в теплоту механическую энергию, сообщенную ему в процессе деформирования. Другими словами, доля плотности энергии микропластических деформаций в зоне образующейся новой поверхности в общей эффективной поверхностной энергии материала значительно выше у образцов гранита, чем у образцов мрамора.

Именно эти свойства и особенности микроструктуры сравниваемых материалов обуславливают принципиальное различие графических зависимостей изменения генерируемых УЗ-импульсов АЭ на диаграмме нагружения опытных образцов гранита и мрамора, заключающееся, прежде всего, в том, что первые сигналы АЭ с амплитудой до 0,5 В были зарегистрированы на образцах гранита при интенсивности нагружения  $0,067 R_{\text{пр}}$ , а на образцах мрамора –  $0,66 R_{\text{пр}}$ . В свою очередь, первые сигналы АЭ с амплитудой более 0,5 В были зарегистрированы, соответственно, при уровне нагружения 0,267 и 0,89  $R_{\text{пр}}$ . При этом и характер графических зависимостей изменения генерируемых УЗ-импульсов АЭ на рис. 4.20 и 4.21 имеет принципиальное отличие, что обусловлено различием как механического поведения, так и микромеханизмами процессов разрушения каменных материалов разного генезиса. В этом случае значение акустического параметра  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$  очень четко отражает идентификацию процесса разрушения образцов с учетом различных физических явлений, лежащих в основе генерируемых сигналов с амплитудами  $A_1$  и  $A_2$ , что приближает исследователя к пониманию процесса разрушения и выявлению параметров материала, определяющих его трещиностойкость. Следует отметить, что характер изменения и численные значения акустического параметра на кривой нагружения образцов являются в этом смысле определяющими, так как на его основе можно прогнозировать предельные состояния структуры материала и его вязкость разрушения при силовом воздействии. Чем более широкий диапазон интенсивностей нагружения охватывает акустический параметр и чем больше его численное значение, тем больше он отражает вклад пластической составляющей в суммарный процесс разрушения и наоборот, что следует из графиков рис. 4.20 и 4.21. В свою очередь, достаточно резкое уменьшение численного значения акустического параметра, отражающего

скачкообразную смену микромеханизма разрушения, является предвестником наступления предельного состояния структуры материала.

На рис. 4.22 и 4.23 приведены графические зависимости изменения генерируемых УЗ-импульсов АЭ от интенсивности нагружения образцов известняка и арктического туфа.

Сравнивая графические зависимости рис. 4.21 и 4.22, полученные на образцах из карбонатной породы, соответственно, мрамора и известняка, следует, прежде всего, отметить, что плотность мрамора составляла 2,73, а известняка – 2,44 г/см<sup>3</sup>. При этом, как следует из таблицы, значения прочности, динамического модуля упругости и условного критического коэффициента интенсивности напряжения у образцов мрамора значительно превосходили эти показатели у образцов известняка. Однако, численные значения предельной деформативности растянутой зоны, энергии разрушения при предельной деформативности и коэффициента внутреннего трения, напротив, были, в свою очередь, заметно выше у образцов известняка, чем у образцов мрамора. Это различие физико-механических свойств мрамора и известняка обусловлено как пористостью, так и микроструктурой карбонатной породы. У мрамора она была очень однородной и микрокристаллической, а известняк имел заметно крупнокристаллическую структуру. Вместе с тем, различие структурно-механических параметров образцов мрамора и известняка обуславливает существенное отличие графических зависимостей генерации УЗ-импульсов АЭ от интенсивности нагружения.

Отличительная особенность графических зависимостей образцов известняка (рис. 4.22) в сравнении с образцами мрамора (рис. 4.21) заключается в том, что с учетом пониженного значения модуля упругости, повышенного значения предельной деформативности и коэффициента внутреннего трения первые УЗ-импульсы АЭ с амплитудой  $A_1$  и  $A_2$  на диаграмме нагружения образцов известняка были зарегистрированы на уровне нагружения  $0,4 R_{\text{пр}}$ . Дальнейшее повышение интенсивности нагружения вплоть до уровня  $0,9 R_{\text{пр}}$  сопровождалось практически только приростом количества сигналов АЭ с амплитудой  $A_1$ , что приводило к аномальному росту акустического параметра  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$ , до численного значения 34, тогда как для образцов мрамора при аналогичном уровне интенсивности нагружения, т.е.  $0,9 R_{\text{пр}}$ , он был равен 10. Выше было отмечено, что численные значения акустического параметра на кривой нагружения отражают относительный вклад пластической и упругой (хрупкой) составляющих в общий процесс деформирования и разрушения материала при нагружении. В этой связи можно констатировать, что по характеру изменения генерируемых УЗ-импульсов АЭ и акустического параметра  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$  от интенсивности нагружения карбонатная поро-

да известняка характеризовалась большей вязкостью (трещиностойкостью) разрушения, чем карбонатная порода мрамора, что согласуется с численными значениями энергии разрушения этих пород в Дж/м<sup>2</sup>, приведенными в таблице.

Из анализа графических зависимостей рис. 4.23, полученных на образцах арктического туфа, следует отметить, что по характеру изменения генерируемых УЗ-импульсов АЭ на кривой нагружения туф практически ничем не отличается от рассматриваемых зависимостей других пород. В качестве отличительной особенности можно отметить меньшее количество УЗ-импульсов АЭ на кривой нагружения, что обусловлено пористостью структуры и меньшей плотностью туфа, равной 1,17 г/см<sup>3</sup>, а, следовательно, и меньшей потенциальной энергией при деформировании опытного образца.

Таким образом, проведенные комплексные исследования физико-механических свойств и изменения генерируемых УЗ-импульсов АЭ на диаграмме нагружения опытных образцов типа I горных пород разного генезиса, испытанных по методике ГОСТ 29167 с использованием метода АЭ для изучения самого процесса разрушения, позволяет сформулировать следующие выводы:

- предложен и реализован научно обоснованный методологический подход комплексной оценки механического поведения при силовом воздействии и конструкционного выбора природных каменных материалов для бетонов нового поколения;

- предложена действенная программа оценки конструкционной прочности как комплексной характеристики, включающей сочетание критериев прочности, надежности и долговечности горных пород, позволяющая, с одной стороны, более обоснованно подходить к выбору крупного заполнителя для получения бетонов конструкционного назначения с повышенной трещиностойкостью, а с другой, – проводить анализ полученных зависимостей с позиций системно-структурного подхода;

- выявлен характер изменения амплитудно-энергетического распределения УЗ-импульсов АЭ и соотношения  $N_1(A_1)/N_2(A_2)$  на кривой нагружения как акустических параметров, отражающих развитие деформирования и разрушения материала на разных масштабных уровнях, в основе которых лежат различные физические явления, и являющихся прогностическими параметрами состояния структуры материала при силовом воздействии;

- результаты исследований могут быть положены в основу получения новых физически обоснованных параметров механического поведения и классификации каменных пород по трещиностойкости в целях реализации основной идеи разработки композиционных строительных материалов, заключающейся в соединении высокой прочности с хорошей вязкостью разрушения и повышения качества бетонов.

#### 4.9. Однородность свойств керамзитового гравия

Расширение номенклатуры строительных конструкций из высокопрочного керамзитобетона непрерывно повышает требования к достоверности представлений о несущей способности этого конструкционного материала под воздействием различных нагрузок. В последние года эти представления расширяются на основе более полного учета различных факторов, в частности, структурной неоднородности бетона, обусловленной неоднородностью физико-механических свойств керамзитового гравия.

Современная технология керамзита не обеспечивает получение крупного пористого заполнителя с одинаковым строением и одинаковыми свойствами отдельных гранул. Числовые значения важнейших свойств керамзитового гравия обусловлены множеством не поддающихся строгому контролю причин и поэтому имеют статистический характер. В этой связи материально реализованную структуру бетона на основе керамзитового гравия можно рассматривать как твердое тело, включающее в себя стохастический ансамбль большого числа зерен керамзита, характеризующихся случайным характером физико-механических свойств. Это позволяет для прогнозирования механических свойств керамзитобетона использовать вероятностные методы, развитие которых в теории бетона рекомендовано VIII Всесоюзной конференцией по бетону и железобетону (Харьков, 1977).

Однако, вероятностные методы могут быть применены только в том случае, если известны законы распределения механических свойств первичных структурных элементов бетона и законы, которым подчиняется их взаимодействие [34]. Для керамзитобетона роль структурных элементов играют зерна керамзита (включения), цементный раствор (матрица) и характер их сцепления. Важнейшими статистическими характеристиками структурных элементов, по которым прогнозируют механические свойства бетона, принято считать прочность и деформативность включений и матрицы, размер, форму, плотность и объемное содержание включений и взаимодействие их с матрицей.

Нами проведено изучение закономерностей эмпирического и соответствующего ему теоретического распределения таких свойств керамзитового гравия как прочность, модуль упругости и модуль деформации, объемная плотность и размер отдельных гранул в определенной фракции [35], то есть изучение тех свойств керамзита, которые характеризуют структурную неоднородность бетона на его основе, определяющую процессы деформирования и различные механические эффекты (пластичность, усталость, хрупкое разрушение) реальных твердых тел [36].

Для изучения этих закономерностей использованы методики определения названных свойств на отдельных зернах керамзита, принятые в исследовательской практике и обоснованные ранее [37]. Так как величины указанных свойств керамзита имеют статистическую природу, то для получе-

ния, обработки и анализа характеристик эмпирического распределения применяли методы теории вероятностей и математической статистики.

Обработку экспериментальных данных с целью получения количественных статистических оценок изучаемых параметров эмпирического распределения проводили на ЭВМ. В опытах использовали керамзитовый гравий разных заводов (табл. 4.10, 4.11). Статистические распределения показателей свойств изучали на гравии фракции 10-20 мм как наиболее массовой фракции выпускаемого ныне керамзита и рекомендуемой для приготовления конструкционных бетонов, а также для сравнения на фракциях 10-15 и 15-20 мм. Для качественного и количественного изучения статистических распределений использовали выборочную совокупность зерен гравия той или иной фракции.

Во всех случаях выборка отвечала требованиям представительности. С этой целью выборку формировали серийным отбором, при котором объекты исследования отбирали из генеральной совокупности сериями и подвергали сплошному обследованию. Для каждого вида керамзита обследовано по 500...600 гранул.

Использованный в опытах керамзитовый гравий фракции 10-20 мм по своим свойствам соответствовал требованиям ГОСТ 9759-76. В табл. 4.10 приведены числовые характеристики распределений, характеризующие использованный в опытах керамзитовый гравий.

Доверительные интервалы оценок экспериментальных средних и стандартных ошибок случайных величин объемной плотности и объема гранул с надежностью 0,95 находились в пределах  $\pm 5\%$  для средних и до  $\pm 11,5\%$  для стандартных ошибок. Из данных табл. 4.10 видно, что параметры вероятностного распределения объемной плотности и объема гранул имеют различные значения для керамзита разных заводов и зависят как от крупности, так и диапазона фракции. За исключением “выброса” на фракции 10-15 мм ульяновского керамзита, следует считать, что принятое в опытах сужение диапазона лишь незначительно улучшает однородность керамзитового заполнителя по объемной плотности.

Вычисленные значения коэффициентов корреляции между объемной плотностью и объемом гранул различных фракций свидетельствуют об отсутствии определенной закономерной связи между этими величинами. Однако, во всех случаях коэффициент находился в пределах от  $-0,06$  до  $-0,55$ , что отражает тенденцию увеличения объемной плотности зерен с уменьшением их размера.

Анализ эмпирических распределений и соответствующих им кривых нормального распределения показал, что экспериментальные кривые как объемной плотности, так и объема гранул в каждой фракции обладают в основном положительной асимметрией и положительным эксцессом. Оценка близости эмпирического и теоретического распределения объемной плотности и объема зерен по критерию соответствия “хи-квадрат” показала, что варьирование объемной плотности керамзита в рассматриваемых фракциях подчиняется этому закону в основном лишь для фракций 10-15 и 15-20 мм.

Таблица 4.10

Керамзит	Объемная насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Статистические оценки средних и стандартных ошибок случайных величин объемной плотности и объема гранул				Интервалы случайных величин объемной плотности и объема гранул с вероятностью 0,95		Вероятность нормальной случайной величины объемной плотности и объема гранул	
		$\gamma_k$ , г/см <sup>3</sup>	$S\gamma_k$ , г/см <sup>3</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$S_{V/3}$ , см <sup>3</sup>	$P$ $\{\gamma_{\text{мин}} < \gamma_k < \gamma_{\text{макс}}\}$	$P$ $\{V_{\text{мин}} < V < V_{\text{макс}}\}$	$P(\gamma_k)$	$P(V)$
Пачелмский фракций 10-20 мм 10-15 мм 15-20 мм	370	0,64	0,12	1,71	0,91	0,4 < $\gamma_k$ < 0,9	0,4 < V < 3,9	0,95	0,91
	380	0,69	0,12	1,12	0,38	0,5 < $\gamma_k$ < 1,0	0,4 < V < 1,9	0,94	0,95
	350	0,62	0,1	2,68	0,71	0,4 < $\gamma_k$ < 0,9	1,3 < V < 4,3	0,99	0,96
Октябрьский фракций 10-20 мм 10-15 мм 15-20 мм	440	0,77	0,22	1,64	0,88	0,4 < $\gamma_k$ < 1,4	0,35 < V < 3,75	0,94	0,90
	460	0,84	0,2	1,52	0,63	0,5 < $\gamma_k$ < 1,5	0,37 < V < 3,0	0,95	0,96
	390	0,72	0,15	3,34	1,01	0,4 < $\gamma_k$ < 1,0	1,5 < V < 5,5	0,95	0,95
Ульяновский фракций 10-20 мм 10-15 мм 15-20 мм	465	0,84	0,17	1,72	0,84	0,5 < $\gamma_k$ < 1,2	0,35 < V < 3,5	0,95	0,93
	470	0,86	0,21	1,34	0,43	0,5 < $\gamma_k$ < 1,3	0,35 < V < 2,0	0,94	0,93
	455	0,81	0,15	2,67	0,7	0,5 < $\gamma_k$ < 1,15	1,4 < V < 4,2	0,97	0,95
Пензенский фракций 10-20 мм 10-15 мм 15-20 мм	670	1,3	0,27	1,13	0,59	0,7 < $\gamma_k$ < 1,89	0,3 < V < 2,5	0,97	0,91
	675	1,29	0,22	0,91	0,39	0,8 < $\gamma_k$ < 1,9	0,3 < V < 1,8	0,98	0,93
	625	1,1	0,21	2,25	0,75	0,7 < $\gamma_k$ < 1,7	0,5 < V < 3,8	0,97	0,97

На основании проведенных опытов в табл. 4.10 приведены интервалы, в которых заключены значения величин объемной плотности и объема фракционированных зерен керамзита с вероятностью, приблизительно равной 0,95. Вычисленная вероятность заключения нормальной величины объемной плотности и объема зерен в указанных интервалах характеризует в определенной мере близость эмпирического и теоретического распределения этих свойств.

На рис. 4.23 и 4.24 приведены экспериментальные и соответствующие им кривые нормального распределения объемной плотности, прочности, динамического и статистического модулей упругости зерен керамзита разных заводов, полученные по одной и той же выборочной совокупности гранул. Кривые рис. 4.23 построены по результатам испытания реальных гранул фракции 15-20 мм. Для определения прочности и деформативности по торцам большой оси гранул ульяновского и кемеровского керамзита выполняли опорные площадки из цементного камня с использованием металлических колец высотой 3-4 мм, а на зернах Пачелмского керамзита параллельные опорные площадки получали путем обтачивания торцов гранул на наждаке.

Кривые рис. 4.24 построены по результатам испытания образцов-призм правильной геометрической формы, выпиленных из гранул Никольского керамзита. Применение образцов-призм позволило вести их нагружение по физической оси вплоть до разрушающей нагрузки [38], что дало возможность получать более надежные результаты и изучить тем самым статистический характер изменения упругих свойств керамзитового заполнителя на кривой его нагружения.

При анализе кривых объемной плотности и прочности (рис. 4.23) следует отметить, что асимметрия и эксцесс распределения прочности по сравнению с асимметрией и эксцессом объемной плотности зерен керамзита еще более усугубляются. Основные числовые значения характеристик распределения объемной плотности, прочности и упругих свойств керамзитового гравия, которые были использованы для построения кривых рис. 4.23 и 4.24, приведены в табл. 4.11, из которой видно, что при обусловленной выборкой изменчивости их механических свойств в 1,5-2 и более раза превышают значения показателей изменчивости плотности. При рассмотрении числовых значений и экспериментальных кривых распределений упругих свойств зерен керамзита, приведенных в табл. 4.11 и на рис. 4.24, следует отметить, что динамический модуль упругости определяли с помощью ультразвукового прибора УКБ-1М с использованием специальной приставки, а статический модуль деформации при уровне загрузки  $\eta=0,1 R_{сж}$  определяли тензометрическим методом с помощью прибора АИД-1М.



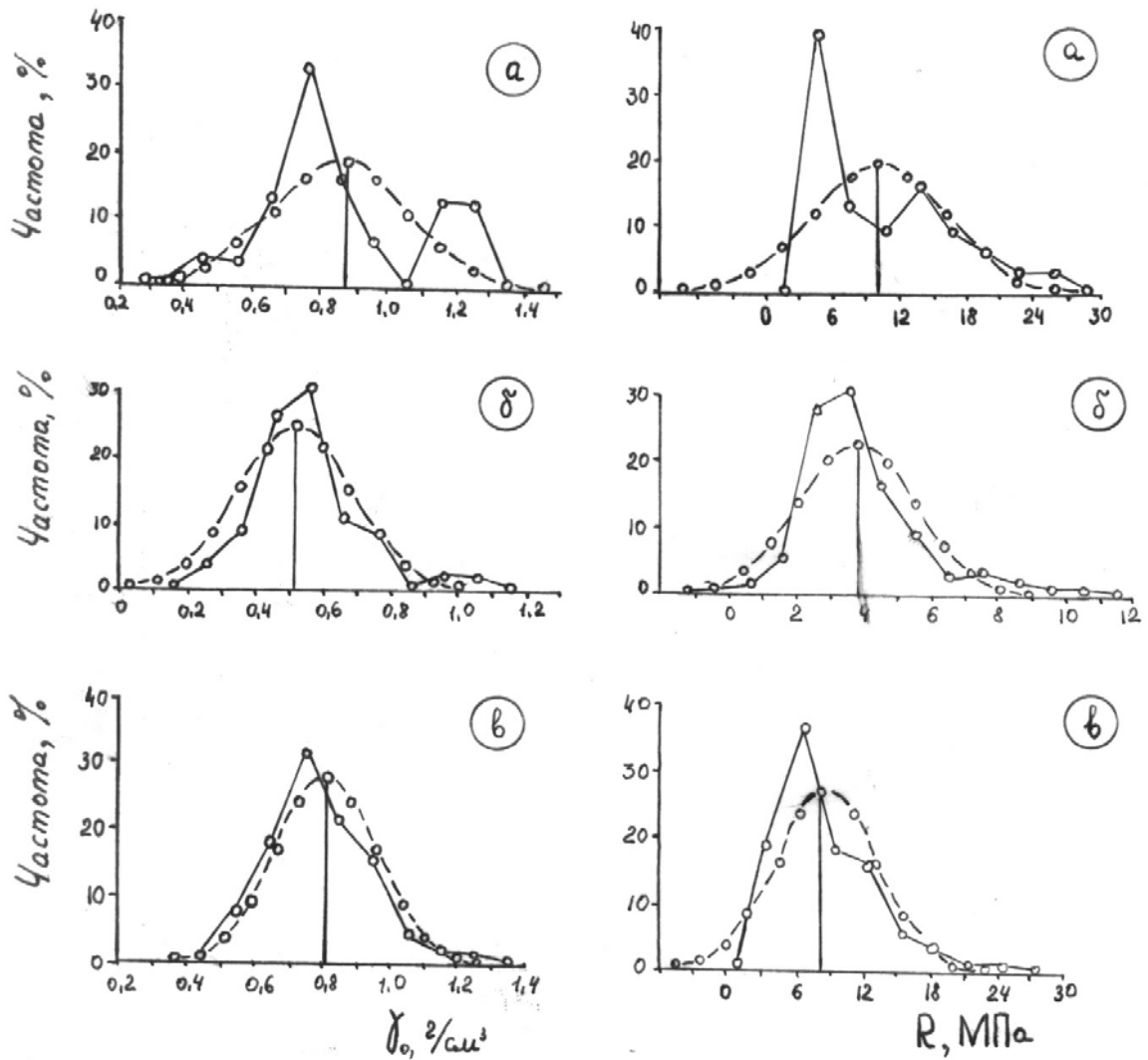


Рис. 4.23. Распределение объемной плотности  $\gamma_0$  и прочности  $R$  при осевом сжатии гранул керамзита:  
 а – кемеровского; б – пачелмского; в – ульяновского;  
 о — о — экспериментальная кривая;  
 о — о — нормальная кривая

Как следует из данных табл. 4.11, значения коэффициентов вариации динамического и статического при  $\eta=0,1R$  модулей упругости, как и средние числовые значения этих модулей, для выборки гранул-образцов Никольского керамзита оказались практически одинаковыми, что отражает объективность и надежность полученных результатов. Среднее же значение модуля деформации при  $\eta=0,5R$  возрастало, а значение коэффициента вариации уменьшалось соответственно на 33 и 23,6 %, что приводило к заметному изменению характера распределения упругих свойств в выборочной совокупности зерен.

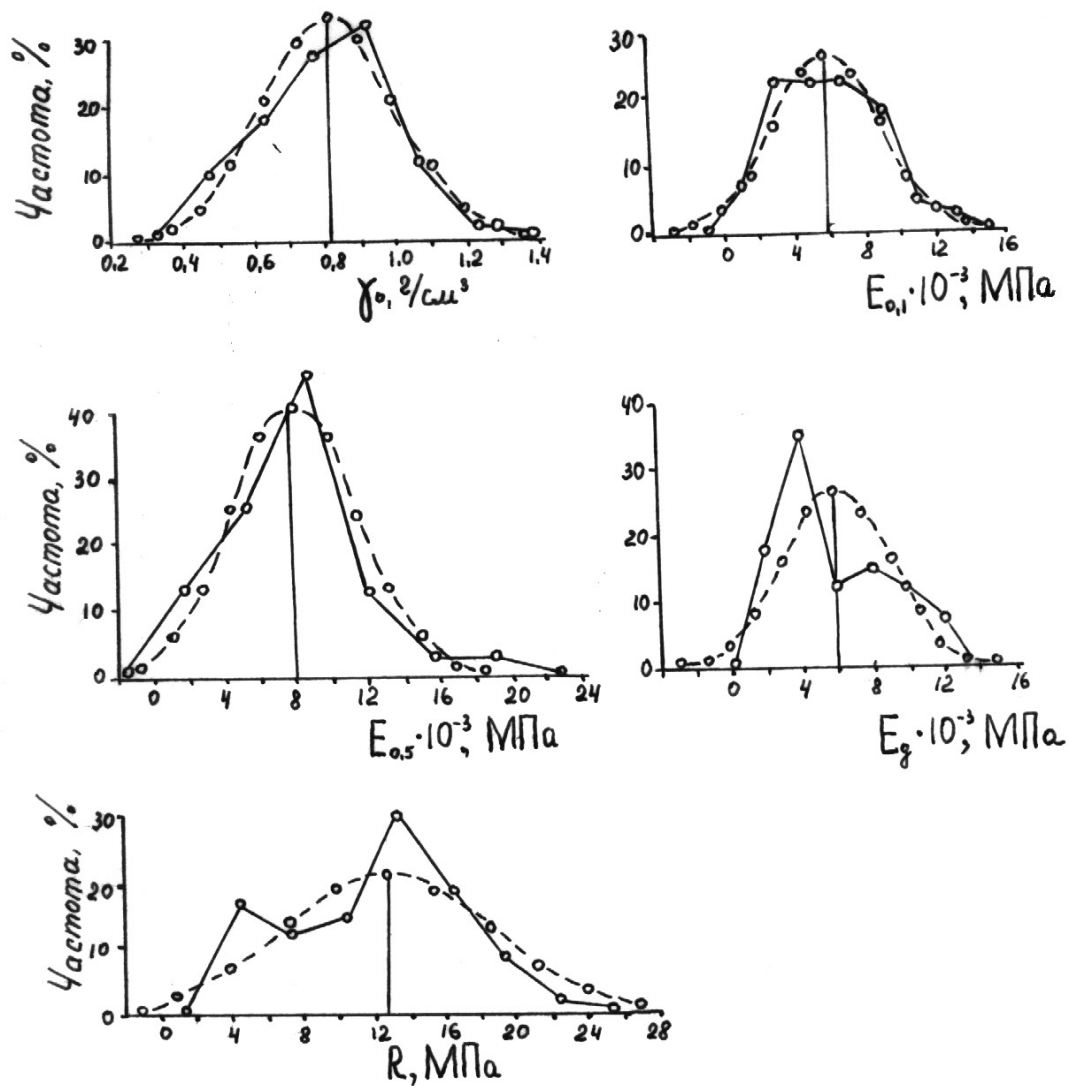


Рис. 4.24. Распределение объемной плотности, прочности при осевом сжатии, модуля деформации при уровнях обжатия  $\eta=0,1$  и  $0,5R_{сж}$  и динамического модуля упругости на образцах из Никольского керамзита:

- o — o — экспериментальная кривая;
- o — o — нормальная кривая

Эмпирическая кривая распределения модуля деформации при  $\eta=0,5R$  на рис. 4.24 по сравнению с кривой распределения при  $\eta=0,1R$  характеризуется большим скоплением вариантов в середине вариационного ряда, в результате чего эта кривая приобретает более выраженный положительный эксцесс. Изменяющийся характер однородности упругих свойств выборочной совокупности зерен керамзита в линейном напряженном состоянии обусловлен, вероятно, специфической особенностью диаграммы сжатия керамзитового заполнителя и, по-видимому, будет иметь место и для гранул в объемном напряженном состоянии в бетоне. Это окажет позитивное влияние на однородность поля напряжений в структуре керамзитобетона.



Оценка близости эмпирического и теоретического распределений прочности и упругих свойств керамзита по критерию согласия Пирсона “хи-квадрат” показала, что и в этом случае для приближенной замены реальных распределений в основном может быть использован закон нормального распределения. Это допущение более достоверно для важнейшей структурной характеристики керамзитового заполнителя – модуля деформации, что отчасти видно и из графиков рис. 4.24.

Результаты исследований позволяют сделать следующие выводы. Статистические характеристики важнейших физико-механических свойств фракционированного керамзитового гравия, рекомендуемого для изготовления бетонов повышенной прочности, показывают, что фактическая однородность этих свойств достаточно низка. При этом однородность механических свойств керамзита в 1,5-2 и более раза ниже однородности его объемной плотности. Улучшение однородности этих свойств должно достигаться как за счет более глубокого понимания природы формирования микроструктуры твердой фазы и поровой структуры керамзитового заполнителя конструкционного назначения и на этой основе – оптимизации технологических процессов, так и за счет повышения нормативных требований к этому показателю качества.

Установлены реальные распределения важнейших свойств фракционированного керамзитового гравия. Показано, что случайная величина объема (размера) гранул керамзита фракции 10-20 мм не подчиняется закону нормального распределения. В этой связи фактор объема гранул данной фракции не может быть использован как параметр в численных методах решения математических задач, основанных на использовании параметров нормальной случайной величины. С этой точки зрения диапазоны фракций керамзитового гравия конструкционного назначения должны иметь более строгое обоснование.

Исследования показали, что эмпирические распределения важнейших свойств фракционированного керамзита разных заводов практически не имеют принципиальных различий. Об идентичности этих распределений свидетельствуют и достаточно близкие значения относительного параметра статистических характеристик керамзита – показателя изменчивости характеристик. На этом основании полученные закономерности распределений физико-механических свойств керамзитового гравия могут быть положены в основу математических структурных моделей конструкционного керамзитобетона для развития вероятностных методов прогнозирования его деформационных и прочностных свойств.

## Глава 5. ДЕФОРМАЦИИ И НАПРЯЖЕНИЯ В СТРУКТУРЕ ЦЕМЕНТНОГО КОМПОЗИТА

### 5.1. Экспериментальная оценка гипотезы обжатия пористого заполнителя

Исходя из представления об усадке, бетон обычно рассматривают как двухфазную систему, полагая, что заполнители в процессе формирования структуры бетона не меняют своих свойств и не подвержены усадке. На основании опытов, легкий бетон, в частности, на искусственных пористых заполнителях, с точки зрения усадки, по-видимому, можно рассматривать как биактивную систему, так как с физической точки зрения данные заполнители активно влияют на характер усадки бетона и формирование его структуры и прочности.

Такой подход к легкому бетону, в отличие от обычного на плотных заполнителях, обусловлен тем, что пористые заполнители не оказывают существенного торможения влажностной усадки цементного камня за счет эффекта обжатия. В этой связи формирующаяся структура цементного камня, с точки зрения структурных напряжений, будет существенно отличаться в бетонах на плотных и пористых заполнителях.

В этой связи с учетом современных теоретических представлений о структурообразовании цементного камня и бетона и сопоставлении бетонов на плотных и пористых заполнителях М.З. Симонов [1] отмечает, что, с точки зрения разнообразия явлений, происходящих в легком бетоне, тяжелый бетон следует рассматривать как частный случай легкого бетона.

Комохов П.Г. [2] считает, что свойства и особенности структуры легкого бетона в современном научно-техническом развитии становятся более универсальными и перспективными. Такой же точки зрения придерживается и И.А. Иванов [3].

Ахвердов И.Н. [4] отмечает, что в качестве идеальной модели должен быть принят бетон на пористом заполнителе ноздреватой структуры (типа аглопорита). Другими словами, такой легкий бетон является основным представителем (общим случаем) всех видов бетонов, и бетон на плотных заполнителях должен рассматриваться как его разновидность.

В этой связи в наших исследованиях по изучению собственных деформаций основной акцент был сделан на структуре легких бетонов на искусственных пористых заполнителях.

Особенностью структурообразования легкого бетона в отличие от тяжелого является то, что структура легкого бетона формируется в условиях взаимодействия двух пористых систем: пористого заполнителя и цементного камня как пористого тела, что, с одной стороны, обуславливает процесс миграции влаги в капиллярно-пористой системе и влажностные деформативные особенности пористого заполнителя, а, с другой стороны –

более широкий круг явлений формирования собственных деформаций и напряжений в структуре легкого бетона.

Одной из первых работ, в которой отмечался факт всестороннего обжата пористого заполнителя и влияния собственных напряжений от усадки бетона на прочность элемента, подвергающегося действию осевых сил, была работа С.Е. Фрайфельда [5].

Столяров Я.В. [6] отмечал, что усадка в армированном бетоне вызывает два явления: во-первых, в элементах конструкции возникают от усадки начальные напряжения в арматуре и бетоне; во-вторых, деформации отдельных элементов (линейные и угловые), происходящие от усадки бетона, вызывают в последнем проявление дополнительных внутренних усилий и соответствующих вторичных напряжений.

Косолаповым А.В. совместно с Ю.А. Самариним, В.А. Беккером и другими показана возможность создания различного напряженного состояния вокруг зерен плотного заполнителя в период формирования структуры цементного камня путем направленного подбора зернового состава крупного заполнителя и повышения уровня бездефектной реализации прочностных свойств бетона [7, 8].

Несомненно, что одним из важных направлений современного строительного материаловедения, способствующих сознательному управлению свойствами цементного камня и бетона, является, в частности, выяснение природы и факторов, определяющих формирование собственных деформаций и напряжений в цементном композите. Тем более что роли структуры и ее изменениям в процессе собственных деформаций в исследованиях не уделялось должного внимания.

Гипотеза об обжате пористого заполнителя, сущность которой состоит в том, что керамзит (аглопорит), будучи окруженным в бетоне растворной матрицей (цементным камнем), испытывает до приложения эксплуатационной нагрузки всестороннее обжатие заполнителя, в результате этого наблюдается существенное снижение собственных напряжений и повышение растяжимости и прочности заполнителя на разрыв, – была высказана впервые нами на симпозиуме РИЛЕМ по легким бетонам [9].

Ниже будет показано подтверждение сформулированной гипотезы экспериментальным и расчетным путем.

Методика наших исследований эффекта обжата пористого заполнителя как на моделях легкого бетона для плосконапряженного состояния и объемного обжата, так и на образцах реального состава бетона изложена в работе [10].

Для экспериментов применяли аглопорит Черепановского завода и керамзит Саратовского ДСК и Октябрьского завода. Поскольку интенсивность и кинетика усадки проявляются весьма индивидуально у каждого отдельно взятого вяжущего, для повышения достоверности было

использовано шесть видов цемента, характеристики которых приведены в табл. 5.1.

Т а б л и ц а 5.1

Цементный завод	Марка цемента	НГ, %	Минералогический состав клинкера, %			
			C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Жигулевский	500	27	50...53	18...22	7...8	12...13
Вольский	500	28	61	17	5	14
Вольский	400	25,7	60	17	3	16
Волховский	400	27,2	58	19	6	13
Катав-Ивановский ШПЦ	300	29	43	30	11	13
Днепродзержинский ШПЦ	300	25	57	24	7	21

Обжатие пористого заполнителя обусловлено рядом независимо действующих факторов, главными из которых являются:

- собственные деформации цементного камня;
- влажностные деформации искусственных пористых заполнителей;
- гигрометрические условия окружающей среды;
- плотность и степень насыщения бетона заполнителем.

По И.Н. Ахвердову [11], при обратной миграции влаги из пористого заполнителя в цементный камень происходит набухание реакционных каемок, что приводит к возникновению и передаче на заполнитель значительного давления – набухания.

Шейкин А.Е. [12] отмечает, что аккумулированная заполнителем вода будет отсасываться твердеющим цементным камнем вследствие диффузионного характера гидратации цемента и наличия разницы химического потенциала раствора через реакционную каемку цементных частиц. В результате этого развивается существенное осмотическое давление в направлении меньшей концентрации, т.е. к поверхности пористого заполнителя.

Весь этот комплекс явлений: самопроизвольные влажностные деформации цементного камня и заполнителя, набухание реакционных каемок и осмотическое давление, наиболее полно будет характеризовать эффект обжата пористого заполнителя в легком бетоне. В результате того, что усилия от набухания заполнителя и усадки цементного камня направлены противоположно друг другу, их эффект взаимно усиливает процесс обжата заполнителя. Конечный результат выявляется с течением времени, и он будет индивидуален для каждой пары цементный камень – пористый заполнитель.

На рис. 5.1 показаны деформации усадки цементного камня и деформации обжата зерен аглопорита с использованием трех видов вяжущего при твердении опытных образцов в нормальных лабораторных условиях. Деформации усадки замеряли на образцах-призмах размером 4×4×16 см, а

деформации обжатия – на плоских моделях размером  $5 \times 5 \times 2$  см, в центре которых размещали зерно пористого заполнителя размером  $2 \times 2 \times 2$  см. Для замера деформаций использовали оптический компаратор ИЗА-2.

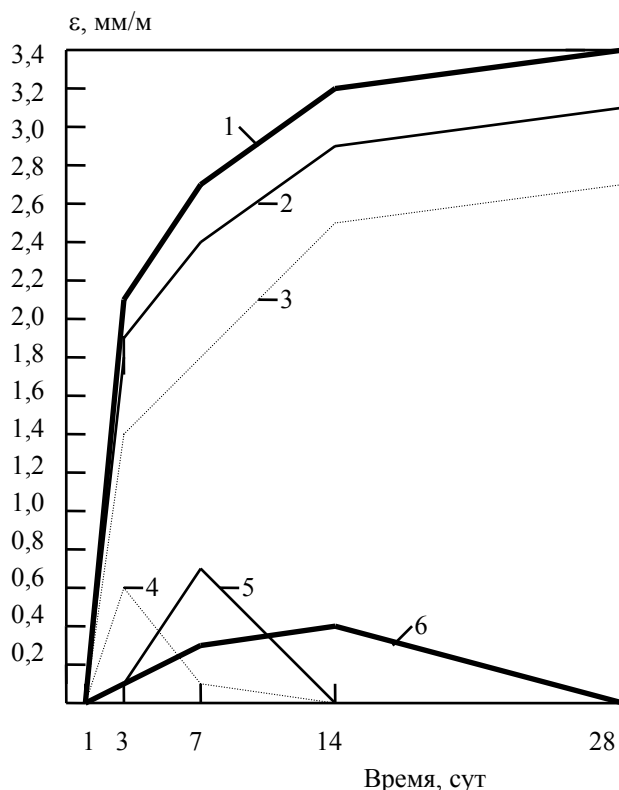


Рис. 5.1. Деформация пористого заполнителя в зависимости от миграции влаги и усадки цементной матрицы:  
 1, 2, 3 – деформации усадки; 4, 5, 6 – деформации обжатия;  
 — катав-ивановский шлакопортландцемент;  
 — днепродзержинский шлакопортландцемент;  
 ..... вольский портландцемент

Во всех случаях использования трех видов цемента для изготовления опытных образцов с целью определения усадки и обжатия было использовано цементное тесто одного замеса, приготовленного при  $V/C=1,65 K_{НГ}$ .

Из анализа результатов, приведенных на рис. 5.1, следует, что практическое действие эффекта обжатия пористого заполнителя находится в прямой связи с прочностью обоймы цементного камня на растяжение. Монолитность ее обычно нарушается в результате появления усадочных микротрещин, появление которых во времени обусловлено гигрометрическими условиями и кинетикой твердения,  $V/C$  отношением, минералогическим составом вяжущего.

При появлении усадочных микротрещин эффект обжатия заполнителя теряется (рис. 5.1) и цементный камень (раствор) “упрочняет” заполнитель



лишь в результате стесненных деформаций последнего, как это показано В.К. Балавадзе [13].

Закономерно, что обжатие заполнителя может сохраняться при повышении прочности цементной обоймы или уменьшении интенсивности усадки. Тот и другой результат достигаются снижением водоцементного отношения.

Анализируя данные рис. 5.1, следует отметить, что на монолитность цементной обоймы, а, следовательно, и на величину и кинетику обжатия заполнителя сильное влияние оказывает минералогический состав цемента и его марка. Несмотря на то, что усадка цементного камня на шлакопортландцементях и превышает усадку вольского портландцемента в указанные сроки, возникновение усадочных микротрещин в цементной обойме из этих вяжущих мы фиксировали в более поздние сроки. По-видимому, это можно объяснить более пластичной структурой цементного камня, характеризующейся повышенным содержанием  $C_2S$  и  $C_4AF$ , и, в связи с этим, благоприятными условиями для релаксации возникающих задержанных деформаций усадки-обжатия.

В этой связи, высказанное А.И. Вагановым [14] положение о том, что “в легком бетоне растяжимость заполнителя является постоянной, а растяжимость раствора переменной, нейтрально возрастающей величиной”, требует уточнения, так как реальное положение таково, что растяжимость как растворной части легкого бетона, так и пористого заполнителя могут существенно изменяться.

Проведенные нами опыты с объемной моделью подтвердили качественно и количественно основные закономерности обжатия пористого заполнителя, полученные на плоской модели, а также подтвержден порядок величины обжатия, который при нормальных условиях твердения достигает 0,3...0,7 мм/м.

Помимо структурных моделей, обжатие заполнителей изучалось на образцах бетона с максимальным содержанием крупного заполнителя. В качестве заполнителя применялся аглопорит окатанной формы диаметром 8...10 мм и металлические шарики такого же размера. Образцы-балочки размером 4x4x16 см бетонировались отдельным способом, т.е. вначале формы-тройчатки полностью заполняли аглопоритовым гравием, а затем цементным тестом при  $В/Ц=0,5$  с вибрацией. Цементное тесто подавали через пригрузочную металлическую сетку. Чтобы не изменить  $В/Ц$  отношение, аглопорит предварительно в течение 5...6 мин увлажняли. Аналогично изготавливались балочки, в которых заполнителем служили металлические шарики. В качестве вяжущего в данном опыте был использован портландцемент марки 500 Жигулевского завода.

Через сутки балочки распалубливались и помещались в эксикатор для твердения в условиях 100%-й влажности, а через 28 суток образцы

помещали на хранение в обычных лабораторных условиях, в которых и наблюдали за ними еще в течение 100 суток.

Деформации усадки-обжатия замеряли в контрольные сроки на компараторе ИЗА-2. Контрольный размер образцов определяли в возрасте бетона одни сутки, т.е. после распалубки и помещения образцов в эксикатор.

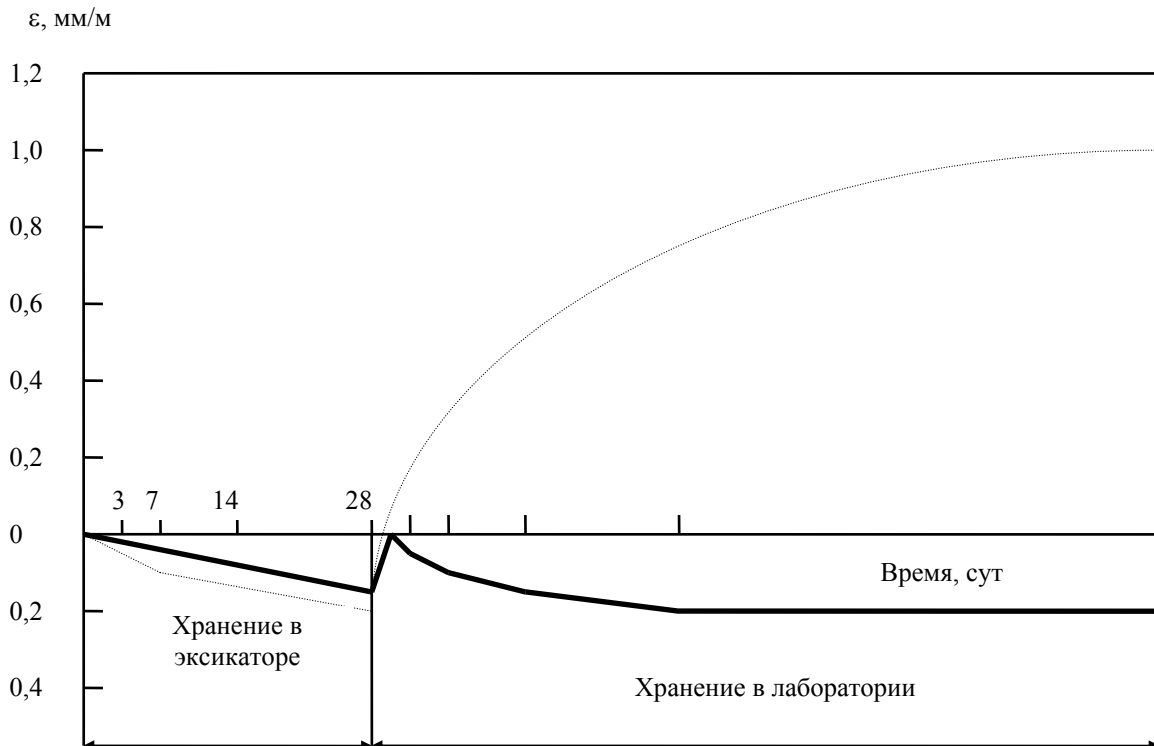


Рис. 5.2. Деформации обжатия пористого и металлического заполнителя в результате усадочных напряжений:

- ..... на аглопоритовом заполнителе;
- на металлическом заполнителе

Из рис. 5.2 следует, что первоначальное хранение 28 сут в эксикаторе над водой приводило к увеличению размеров образцов как с аглопоритом – 0,25 мм/м, так и с металлическими шариками – 0,12 мм/м. После 28-суточного влажного хранения режим был изменен на воздушно-сухие условия с влажностью 55 %. Как видно из графиков рис. 5.2, уже за первые сутки балочки как на аглопоритовом, так и на металлическом заполнителе показали деформации усадки-обжатия. При этом балочки из металобетона, достигнув начального контрольного размера, из-за высокого модуля упругости заполнителя не проявляли деформаций усадки, а аглопоритобетон показал деформации обжатия-усадки в среднем 0,15 мм/м.

Дальнейшее наблюдение за образцами в течение 100 суток показало, что развитие усадочных напряжений в цементном камне приводило на образцах металлобетона к интенсивному развитию и раскрытию поверхностных усадочных трещин, что сопровождалось увеличением линейных размеров образца относительно контрольных размеров. На образцах же из аглопоритобетона развитие усадочных напряжений приводило к дальнейшему обжатию пористого заполнителя, достигая стабильной величины порядка 1,0 мм/м. При этом интенсивность развития и раскрытия поверхностных усадочных трещин на образцах аглопоритобетона была существенно меньше, чем на образцах из металлобетона.

Таким образом, проведенные опыты на структурных моделях и образцах бетона с максимально возможным содержанием крупного заполнителя в его объеме показали наличие эффекта обжатия пористого заполнителя от воздействия усадочных напряжений цементной матрицы, что обуславливает, с одной стороны, известное положение о повышенной усадочной трещиностойкости легких бетонов на пористых заполнителях, а с другой – повышенную растяжимость пористых заполнителей в легких конструктивных бетонах. Эффект предварительного обжатия пористого заполнителя повышает его предельные деформации растяжения на стадии разрушения бетона и в этом заключается теоретическое и практическое значение названного эффекта.

## 5.2. Расчетное определение собственных структурных напряжений в модели бетона

Как известно, структурные и феноменологические теории не учитывают влияния собственных внутренних напряжений на деформации и прочность бетона. Вместе с тем, большое влияние внутренних напряжений на деформацию и прочность бетона отмечали в своих работах И.Н. Ахвердов, А.В. Белов, А.А. Гвоздев, Г.И. Горчаков, А.Е. Десов, И.А. Иванов, П.Г. Комохов, В.М. Москвин, Л.П. Орентлихер, Б.Г. Скрамтаев, А.Е. Шейкин, А.Е. Федоров и ряд зарубежных исследователей.

По мнению А.Е. Десова [15], расхождение между теорией и опытом объясняется главным образом тем, что существующие теории прочности не учитывают влияния внутренних напряжений на деформации и прочность бетона.

Шейкин А.Е. [16, 17] отмечает, что более существенной причиной изменения физико-механических свойств цементного камня во времени является возникновение и развитие в последнем собственных напряжений, величину которых можно регулировать подбором минералогического состава клинкера.

Гвоздев А.А. [18, 19] писал: “на поле напряжений, которое могло бы возникнуть под влиянием тех или иных заданных воздействий в идеально

однородном теле, следует наложить еще и вторичное поле возмущений, вызванное неоднородностью структуры. При этом не следует думать, что вторичные напряжения всегда много меньше первичных. Поле напряжений, вызванное неоднородностью материалов, не поддается теоретическому подсчету”. Однако такие попытки делались и делаются в настоящее время.

Структурные напряжения, возникающие в бетоне, обуславливаются различным отношением составляющих композита к воздействию влажности, температур и других факторов.

Для изучения структурных напряжений, возникающих в бетоне вследствие усадки цементного камня и математического решения задачи методами теории упругости, нами была выбрана наиболее простая структурная ячейка бетона круглой формы, где зерно заполнителя размещено в оболочке из цементного камня [20].

Приняты допущения, что материалы изотропны, модули упругости – const, коэффициент температурного расширения – const.

Существенно упрощая решение задачи, принятые допущения вызывают некоторые неточности в картине распределения напряжений, однако, на первом этапе исследований мы считаем это неизбежным.

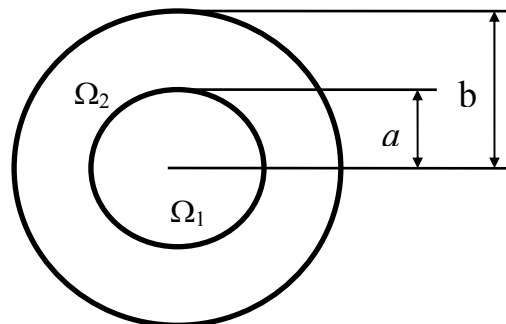


Рис. 5.3. Расчетная схема модели бетона

Модель отдельной ячейки бетона (рис. 5.3) представляет собой круглый тонкий диск, состоящий, в свою очередь, из двух тел: заполнителя  $\Omega_1$  и цементного камня  $\Omega_2$ . В силу малости толщины диска можно считать, что усадка цементного камня происходит равномерно.

Тогда для определения усадочных напряжений можно использовать уравнение плоской задачи теории упругости в полярных координатах [21].

Дифференциальное уравнение равновесия:

$$d\sigma_r(r,t)/dr + [\sigma_r(r,t) - \sigma_\theta(r,t)]/r = 0, \quad (5.1)$$

где  $\sigma_r$  – нормальное радиальное напряжение;  $\sigma_\theta$  – нормальное тангенциальное напряжение.

Зависимость между перемещениями и деформациями:

$$\varepsilon_r(r,t) = du(r,t)/dr; \quad \varepsilon_\theta(r,t) = u(r,t)/r, \quad (5.2)$$

где  $u(r,t)$  – радиальное перемещение.

Условие совместности деформаций:

$$d/dr[ru(r,t)] - \varepsilon_r(r,t) = 0. \quad (5.3)$$

Зависимость деформаций от напряжений [17]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r(r,t) &= \alpha\varepsilon^0(r,t) + 1/E(t) \cdot [\sigma_r(r,t) - \mu\sigma_\theta(r,t)]; \\ \varepsilon_\theta(r,t) &= \alpha\varepsilon^0(r,t) + 1/E(t) \cdot [\sigma_\theta(r,t) - \mu\sigma_r(r,t)], \end{aligned} \quad (5.4)$$

где  $\alpha\varepsilon^0$  – относительная деформация усадки.

Здесь время  $t$  рассматривается как параметр. Зависимость напряжений и деформаций от  $t$  является следствием того, что модуль упругости в процессе твердения изменяется во времени.

К уравнениям (5.1)...(5.4) необходимо присоединить краевые условия.

Рассмотрим решение задачи в перемещениях. Для этого с помощью соотношений (5.4), (5.3) выразим напряжения через перемещение  $u$ :

$$\begin{aligned} \sigma_r &= E/(1-\mu^2) \cdot [(du/dr + \mu u/r) - (1+\mu)\alpha\varepsilon^0]; \\ \sigma_\theta &= E/(1-\mu^2) \cdot [(u/r + \mu du/dr) - (1+\mu)\alpha\varepsilon^0]. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Подставляя (5.5) в (5.1), получим уравнение равновесия в перемещениях

$$d/dr \cdot 1/r \cdot d/dr(ru) = (1+\mu)\alpha d\varepsilon^0/dr. \quad (5.6)$$

В случае равномерной усадки  $d\varepsilon^0/dr = 0$  и, следовательно, уравнение (5.6) упрощается

$$d/dr \cdot 1/r \cdot d/dr(ru) = 0. \quad (5.7)$$

Для решения задачи составное тело (рис. 5.4) разделили на два тела,  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ , и их взаимодействие заменили неизвестными силами  $P_a$  (рис. 5.5).

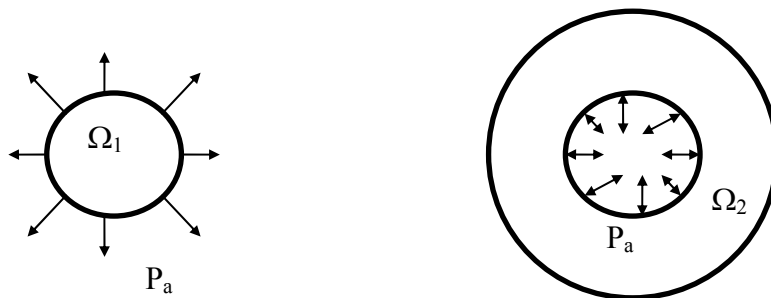


Рис. 5.4. Схема взаимодействия сил

Легкий заполнитель

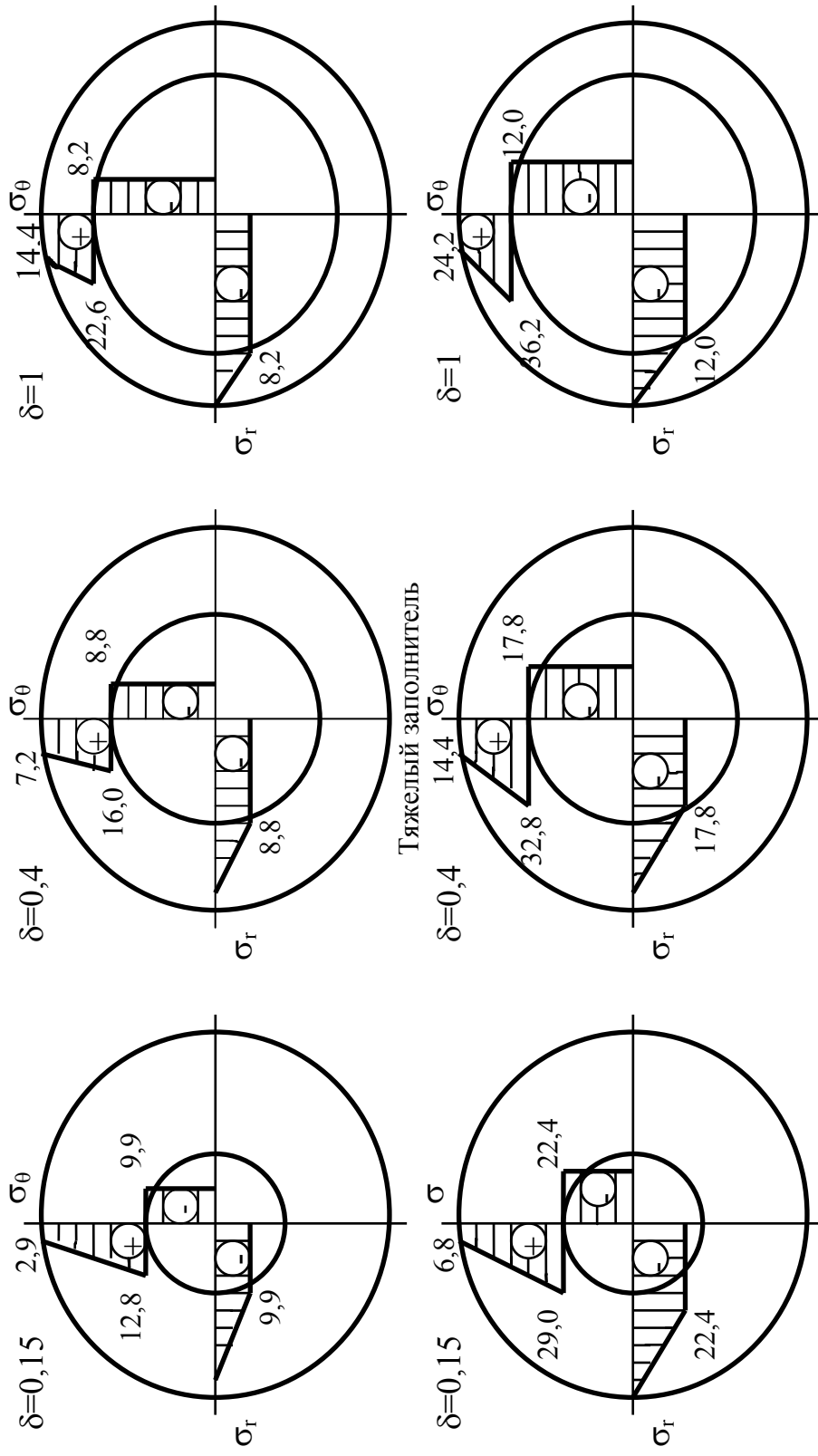


Рис. 5.5. Распределение структурных напряжений в модели бетона в зависимости от модуля упругости и объемного содержания заполнителя

Решим уравнение (5.7) для каждого тела. Все величины, относящиеся к телам  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ , будем обозначать соответственно индексами “1” и “2”.

Общее решение уравнения (5.7) для тела  $\Omega_1$  будет

$$u_1 = A_1 r + B_1 \cdot 1/r.$$

Так как при  $r = 0$   $u_1 = 0$ , то  $B_1 = 0$  и

$$u_1 = A_1 r. \quad (5.8)$$

Постоянную  $A_1$  определяем из условия при  $r = a$   $\sigma_{1r} = P_a$ .

Для этого по первой формуле (5.5) находим  $\sigma_r$  при условии, что  $\alpha_1 \varepsilon_1^0 = 0$

$$\sigma_{1r} = E_1 / (1 - \mu_1)^2 \cdot (A_1 + \mu_1 A_1),$$

отсюда

$$A_1 = ((1 - \mu_1) \cdot P_a) / E_1, \quad u_1 = ((1 - \mu_1) \cdot P_a) / E_1 \cdot r. \quad (5.9)$$

Общее решение задачи для тела  $\Omega_2$

$$u_2 = A_2 r + B_2 / r. \quad (5.10)$$

Для определения  $A_2, B_2$  используем краевые условия

$$r = a, \quad \sigma_{2r} = P_a,$$

$$r = b, \quad \sigma_{2r} = 0.$$

Выражая краевые условия с помощью (5.5) через перемещение  $u_2$ , получим

$$\begin{aligned} E_2 / (1 - \mu_2^2) \cdot \left[ (A_2 - B_2 / a^2) + \mu_2 (A_2 + B_2 / a^2) - (1 + \mu_2) \alpha_2 \varepsilon_2^0 \right] &= P_a; \\ E_2 / (1 - \mu_2^2) \cdot \left[ (A_2 - B_2 / b^2) + \mu_2 (A_2 + B_2 / b^2) - (1 + \mu_2) \alpha_2 \varepsilon_2^0 \right] &= 0. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Из системы (5.11) определим  $A_2, B_2$  и подставим в (5.10). Тем самым перемещение  $u_2$  будет определено. Неизвестные силы взаимодействия  $P_a$  определим из условия совместности деформаций тел  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ , то есть при  $r = a$ ,  $u_1 = u_2$ .

После выполнения этих действия получим окончательное решение

$$u_1 = -(1 - \mu_1) E_2 / E_1 \cdot (\alpha_2 \varepsilon_2^0) / \gamma, \quad (5.12)$$

$$\sigma_{1r} = \sigma_{1\theta} = - (E_2 \cdot (\alpha_2 \varepsilon_2^0)) / \gamma, \quad (5.13)$$

$$u_2 = [(1 - \mu_2) \delta / \gamma - 1] \alpha_2 \varepsilon_2^0 r + (1 + \mu_2) \delta \alpha_2 \varepsilon_2^0 / \gamma \cdot b^2 / r, \quad (5.14)$$

$$\sigma_{2r} = -\left[\left(\frac{b}{r}\right)^2 - 1\right] \delta / \gamma E_2 (\alpha_2 \varepsilon_2^0), \quad (5.15)$$

$$\sigma_{2\theta} = \left[\left(\frac{b}{r}\right)^2 + 1\right] \delta / \gamma E_2 (\alpha_2 \varepsilon_2^0), \quad (5.16)$$

где  $\gamma = [(2\delta + 1) + \mu_2 + E_2/E_1(1 - \mu_1)]$ ;  $\delta = V_{\Omega 1}/V_{\Omega 2}$  – отношение объема заполнителя к объему цементного камня.

Чтобы выяснить влияние упругих свойств заполнителя и отношения объема заполнителя к объему цементного камня на начальные внутренние напряжения по зависимостям (5.13), (5.15) и (5.16), построены эпюры напряжений (рис. 5.5) при следующих данных:

1) пористый заполнитель

$$E_1 = 0,07 \cdot 10^5 \text{ МПа}; \mu_1 = 0,28; \delta = 0,15; 0,4 \text{ и } 1,0.$$

2) плотный заполнитель

$$E_1 = 0,5 \cdot 10^5 \text{ МПа}; \mu_1 = 0,11; \delta = 0,15; 0,4 \text{ и } 1,0.$$

3) цементный камень

$$E_2 = 0,3 \cdot 10^5 \text{ МПа}; \mu_2 = 0,18; \alpha_2 \varepsilon_2^0 = 1,5 \cdot 10^{-3}.$$

Из анализа полученных эпюр (рис. 5.5) следует:

1) распределение напряжений предопределяется модулем упругости заполнителя и степенью насыщения модели заполнителем;

2) заполнитель находится в однородном напряженном состоянии всестороннего сжатия, цементная обойма в сложном напряженном состоянии как растяжения, так и сжатия;

3) концентрация напряжений в контактном слое резко повышается с повышением степени насыщения заполнителя, что равносильно уменьшению толщины обоймы;

4) теоретические результаты позволяют сформулировать гипотезу об эффекте предварительного обжатия пористого заполнителя, повышающего его растяжимость в бетоне. Пористый заполнитель за счет эффекта обжатия разгружает цементный камень (раствор), повышая его усадочную трещиностойкость.

### 5.3. Исследование напряженно-деформированного состояния структуры бетона на моделях

В работах [22, 23] отмечается, что независимо от характера напряженного состояния в композитном материале возникает внутреннее поле истинных напряжений и деформаций, которые “рельефно” повторяют степень различия модулей упругости заполнителя и матричного материала. В общем случае деформационный закон циклического материала эквивалентен деформационному закону материального цикла, т.е. по структуре



идеализированной среды можно судить о составе закона поведения реального материала.

Модель бетона была принята нами [24] в виде материальных циклов, различающихся между собой формой и размером элементов одиночных включений (заполнителя) в матрице (цементно-песчаный раствор) при  $E_B=0$ ;  $E_B \gg E_M$  и  $E_B \leq E_M$  (где  $E_B$  и  $E_M$  – соответственно модули упругости включений и матрицы). Все модели имели одинаковые геометрические размеры – плоские прямоугольные пластинки  $100 \times 50 \times 15$  мм. Выбор толщины пластины продиктован также максимальной крупностью пористого заполнителя для конструкционных легких бетонов.

Было изготовлено пять серий образцов моделей бетона, различавшихся по виду и объемному содержанию включений. Матричная основа всех моделей была одинаковой и состояла из цементно-песчаного раствора 1:1 по массе и В/Ц отношении, равном 0,4. При этом использовали портландцемент Вольского завода марки 400 и сурский речной песок с модулем крупности 1,57. После формования моделей бетона они твердели в течение 28 суток в нормальных условиях в эксикаторе над водой. Для оценки механических свойств матричной основы моделей из одного замеса цементно-песчаного раствора одновременно изготавливали как модели бетона, так и образцы тех же размеров  $100 \times 50 \times 15$  мм из одного матричного материала.

На рис. 5.6 показана модель бетона с тремя пустотами диаметром 20 мм, доля которых в объеме модели составляла 0,19. На рис. 5.8 – с тремя металлическими включениями диаметром 20 мм. На рис. 5.10 – с тремя металлическими включениями диаметром 20 мм, которые были обернуты в кальку с целью исключения адгезионного сцепления между включением и матрицей. На рис. 5.12 – с тремя обточенными гранулами керамзита размером  $2 \times 1,5 \times 1,5$  см, доля которых в объеме модели составляла 0,18, и на рис. 5.16 – с шестью гранулами тех же размеров, доля которых составляла 0,36.

На плоскости каждой модели (рис. 5.6; 5.8; 5.10; 5.12 и 5.16) показано от десяти до девятнадцати характерных зон поля деформаций, в которых после соответствующей подготовки поверхности наклеивали крестом тензодатчики омического сопротивления с базой 5 и 10 мм с двух противоположных сторон модели для замера продольных и поперечных деформаций в этих зонах при механическом нагружении моделей на осевое сжатие.

На рис. 5.6; 5.8; 5.10; 5.12 и 5.16 приведены численные значения деформаций в характерных зонах модели. При этом в числителе указаны деформации вертикальных тензодатчиков – сжатия в мм/м, а в знаменателе – деформации горизонтальных тензодатчиков – растяжения в мм/м при соответствующей интенсивности напряжений, указанной на рисунках.

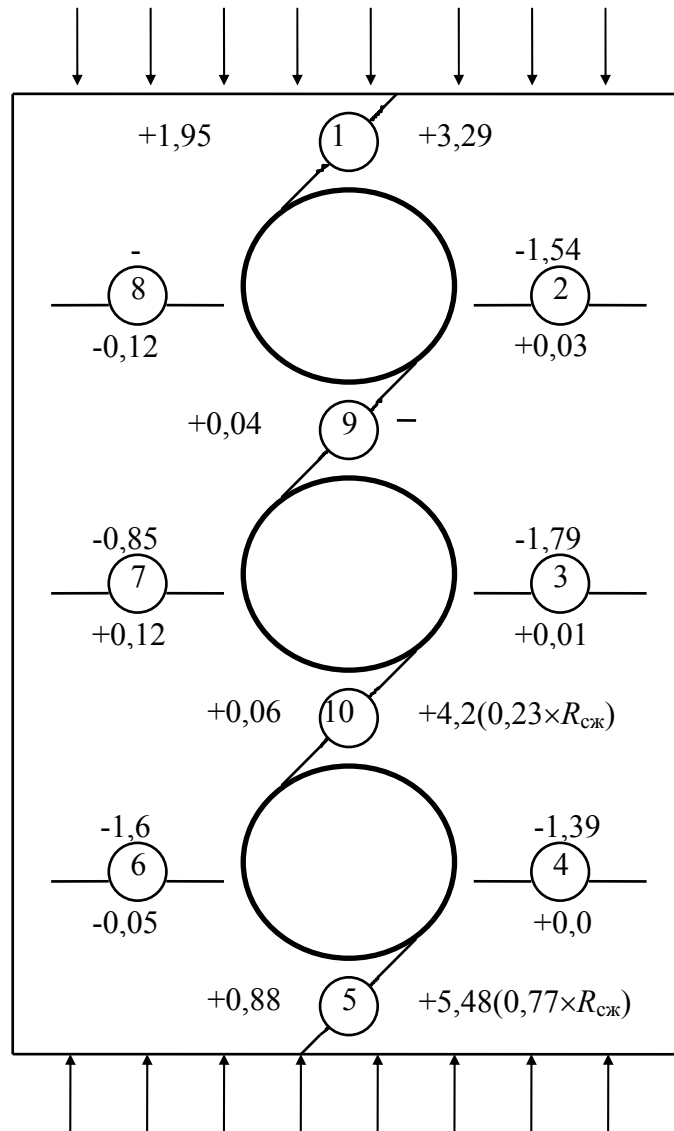


Рис. 5.6. Деформированное состояние характерных зон модели бетона с тремя пустотами при  $\sigma=0,92R_{сж}$ :

○ – характерные зоны;

“-“ – деформация сжатия в мм/м (числитель);

“+” – деформация растяжения в мм/м (знаменатель);

$$R_{сж}^{PM} = 62,5 \text{ МПа} \quad R_{сж}^{KM} = 20,5 \text{ МПа}$$

$$\varepsilon_1^{PM} = 4,18 \text{ мм/м} \quad \varepsilon_1^{KM} = 1,43 \text{ мм/м}$$

Механические испытания моделей бетона всех видов проводили в возрасте 28 суток. Сжимающая нагрузка передавалась с помощью гидравлического пресса с ручным управлением на короткие торцевые поверхности моделей. Нагружение осуществляли ступенями в 0,1 ожидаемой прочности на сжатие вплоть до разрушения. На каждой ступени нагружения давали 5-минутную выдержку с целью снятия показаний тензодатчиков – сопротивления с помощью измерителя деформаций АИД-1 м.

Из анализа напряженно-деформированного состояния характерных зон поля деформаций модели бетона с тремя пустотами (рис. 5.6) следует, что наиболее опасными зонами по концентрации напряжений растяжения являются зоны “9” и “10“, т.е. перемычки между пустотами. Уже при интенсивности напряжения  $0,23 R_{сж}$  растяжение в зоне “10” составляло 4,2 мм/м, а в зоне “9” еще больше, так как тензодатчик претерпел разрыв. Модуль упругости матричного материала этой модели составлял  $21,8 \cdot 10^3$  МПа, следовательно, напряжения растяжения в зоне “10” составляли соответственно 91,5 МПа, что в 19,5 раз превышало среднее напряжение сжатия в модели. Затем по степени опасности концентрации напряжений растяжения следуют зоны “5” и “1”, т.е. перемычки, прилегающие к плитам пресса. Возникающее трение на торцовых поверхностях модели в этом случае как бы способствует разгрузке этих зон и все-таки деформация растяжения в этих зонах при интенсивности напряжения сжатия от  $0,77$  до  $0,91 R_{сж}$  составляла соответственно 5,48 и 3,29 мм/м.

Отличительной особенностью напряженного состояния модели (рис. 5.6) является и то, что во всех перемычках между отверстиями (зоны “1”, “9”, “10” и “5”) на всех уровнях нагружения создается двухосное напряжение растяжения, что обусловлено, на наш взгляд, незначительной трансформацией круглого отверстия модели под нагрузкой осевого сжатия в эллипсоид, что и приводит, в свою очередь, к деформациям растяжения в вертикальной плоскости названных зон вместо предполагаемого сжатия.

На рис. 5.7 показана картина и характер расположения и развития макротрещин при разрушении модели бетона с тремя отверстиями. Зоны “9” и “10” являются очагом начала возникновения и развития трещин.

В целом, эта модель бетона показала относительно матричного материала снижение прочности на осевое сжатие с 62,5 до 20,5 МПа и уменьшение предельной сжимаемости с 4,18 до 1,43 мм/м.

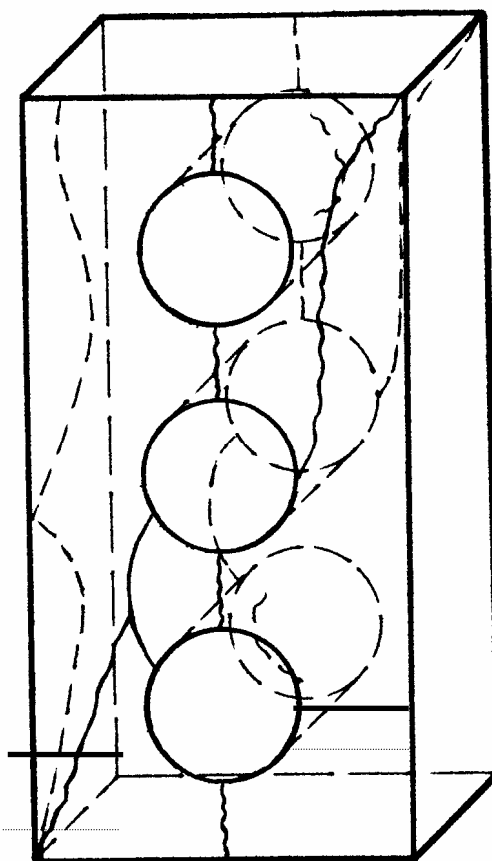


Рис. 5.7. Характер роста макротрещин при разрушении модели бетона с тремя пустотами:

- макротрещины с лицевой стороны модели;
- - - - - то же, с тыльной стороны

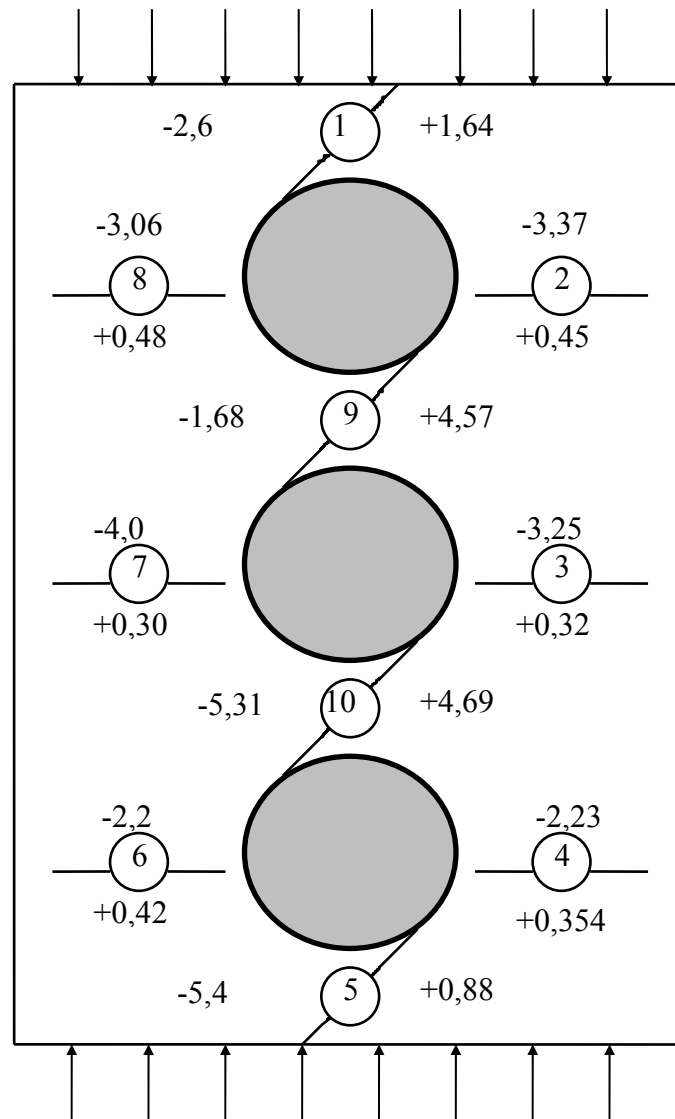


Рис. 5.8. Деформированное состояние характерных зон модели бетона с тремя металлическими вкладышами при  $\sigma=0,91R_{сж}$ :

- – характерные зоны;
- “-“ – деформация сжатия в мм/м (числитель);
- “+” – деформация растяжения в мм/м (знаменатель);
- $R_{сж}^{PM} = 58,9 \text{ МПа}$   $R_{сж}^{KM} = 57,9 \text{ МПа}$ ;
- $\varepsilon_1^{PM} = 3,54 \text{ мм/м}$   $\varepsilon_1^{KM} = 3,02 \text{ мм/м}$

Из анализа напряженно-деформированного состояния характерных зон поля деформаций модели бетона с тремя металлическими бобышками (рис. 5.8) при интенсивности напряжения  $0,91 R_{сж}$  с учетом  $E_B \gg E_M$ , хорошей адгезии металла включений с матрицей и принципа совместности деформа-

ций следует отметить, что наиболее напряженными участками модели как по деформациям растяжения, так и сжатия, являются зоны “10” и “9”. Существенная разница между  $E_B$  и  $E_M$ , а также совместность деформаций включений и матрицы приводили к увеличению деформаций сжатия в этих зонах относительно средних деформаций в остальных зонах модели примерно в 1,8 раза и к увеличению деформаций растяжения в этих зонах – примерно в 12 раз.

На рис. 5.9 показан характер разрушения данной модели под нагрузкой. Начало зарождения и развития макротрещины разрушения находилось в зоне “10”, от которой макротрещина стала прорастать по адгезионному контакту ниже и выше расположенной металлической бобышки, что приводило к окончательному разрушению модели.

В целом, модель бетона (рис. 5.8) показала относительно матричного материала практически одинаковую прочность при осевом сжатии, т.е. 57,9 и 58,9 МПа соответственно. Однако, предельная сжимаемость модели составила 3,02 мм/м, а матрицы – 3,54 мм/м, что приводило к увеличению модуля упругости модели бетона.

Из анализа напряженно-деформированного состояния характерных зон поля деформаций модели бетона с тремя металлическими вкладышами, изолированными от контакта с матричным материалом с помощью кальки (рис. 5.10), следует, что исключение адгезии между составляющими модели усугубляет деформированное состояние в зонах “10” и “9”. Уже при уровне напряжения  $0,29 R_{сж}$  в этих зонах деформации растяжения составляли соответственно 1,86 и 1,63 мм/м. При дальнейшем нагружении тензодатчики этих зон претерпевали разрыв, т.е. теряли целостность от раскрытия трещин разрушения.

На рис. 5.11 показан характер расположения и развития макротрещин разрушения этой модели, из которого следует, что зоны “10” и “9” являются очагами разрушения.

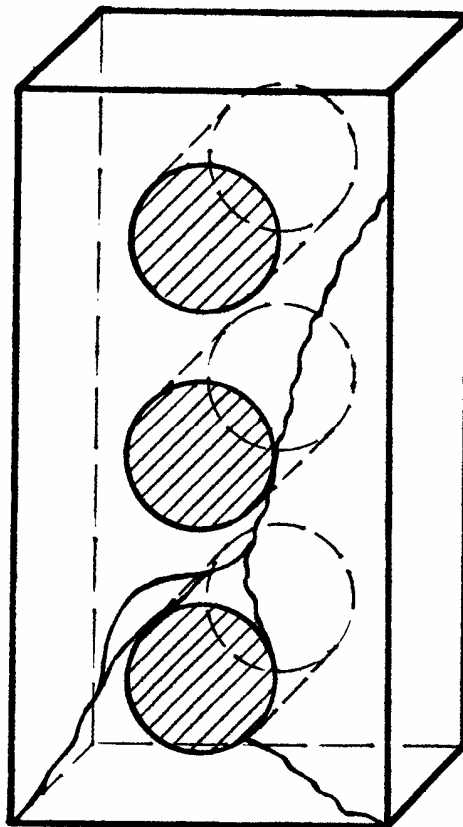


Рис. 5.9. Характер роста макротрещин при разрушении модели бетона с тремя металлическими вкладышами:

- — макротрещины с лицевой стороны модели;
- — то же, с тыльной стороны

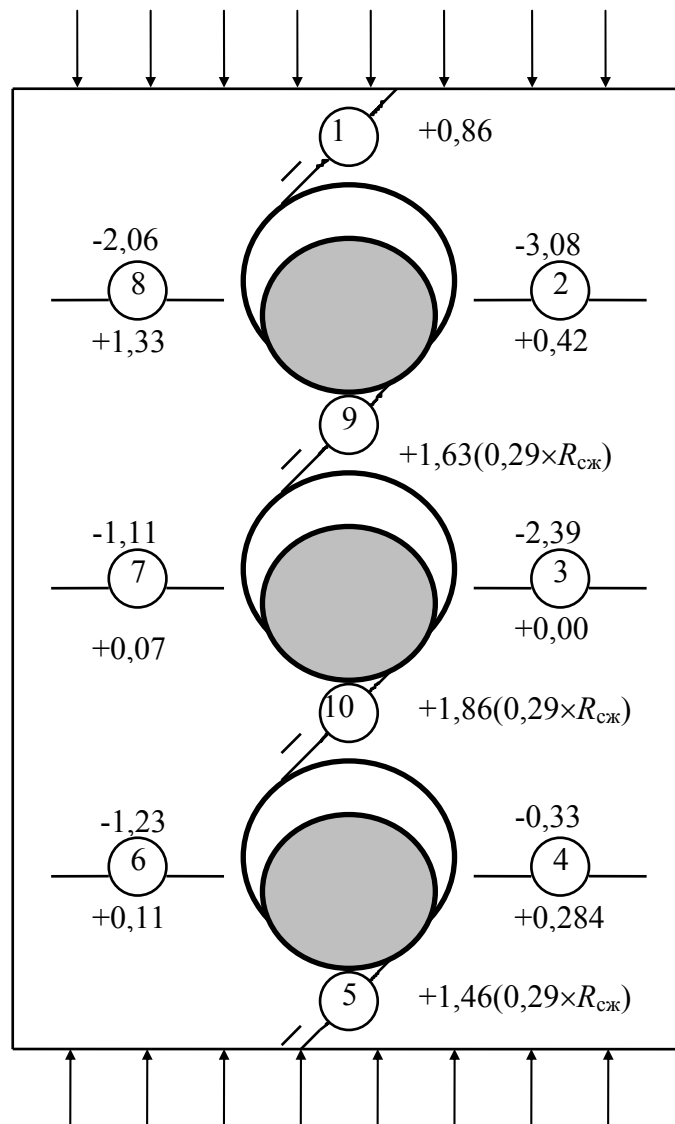


Рис. 5.10. Деформированное состояние характерных зон модели бетона с тремя металлическими вкладышами через кальку при  $\sigma=0,88R_{сж}$ :

○ – характерные зоны;

“-“ – деформация сжатия в мм/м (числитель);

“+” – деформация растяжения в мм/м (знаменатель);

$$R_{сж}^{PM} = 47,4 \text{ МПа} \quad R_{сж}^{KM} = 18,0 \text{ МПа}$$

$$\varepsilon_1^{PM} = 3,63 \text{ мм/м} \quad \varepsilon_1^{KM} = 1,7 \text{ мм/м}$$

Исключение адгезии между металлическими бобышками и матричным материалом приводило к снижению прочности модели на сжатие относительно матричного материала с 47,4 до 18,0 МПа, а также к уменьшению деформативности с 3,63 до 1,7 мм/м.

Прежде чем анализировать предельное напряженно-деформированное состояние характерных зон модели бетона с тремя гранулами керамзита

(рис. 5.12) при интенсивности напряжения  $0,91 R_{сж}$ , отметим некоторые методические особенности подхода к этому анализу.

Перед изготовлением модели керамзитобетона гранулы керамзита правильной геометрической формы, размером, как было отмечено выше,  $1,5 \times 1,5 \times 2$  см, подвергали деформационному тарированию тензометрическим методом. Осевое нагружение сжатия образцов керамзита осуществляли с помощью образцового динамометра типа ДОСМ-1.

На рис. 5.13 приведены деформационные тарировочные кривые трех гранул, используемых для изготовления одной из моделей этого вида. Напряжение в гранулах при их тарировке достигало  $0,4 \dots 0,5$  предела прочности на осевое сжатие. Из графиков рис. 5.13 виден характер гистерезиса деформаций при разгрузке образцов, в цифровой форме на поле рисунка приведена величина пластической деформации ( $\epsilon_n$ ) зерен после тарировки, а также плотность и модуль упругости зерен керамзита. Как следует из эксперимента, модуль упругости матрицы этой модели составлял  $21,9 \cdot 10^3$  МПа, а зерен керамзита под номерами 7, 25 и 19 – соответственно  $13,57 \cdot 10^3$ ;  $20,28 \cdot 10^3$  и  $25,12 \cdot 10^3$  МПа, т.е. для модели бетона (рис. 5.12) характерны три варианта соотношения  $E_B$  и  $E_M$ , а, именно,  $E_B < E_M$ ,  $E_B = E_M$  и  $E_B > E_M$ , что соответствует реальной однородности механических свойств керамзитового гравия.

На рис. 5.14 приведены графики деформирования трех зерен керамзита на кривой нагружения модели бетона. Из графиков рис. 5.14 следует, что гранула №7 с  $E_0 = 13570$  МПа начала участвовать в перераспределении напряжений в модели бетона с напряжения 23 МПа, показала наибольшую деформацию в модели (1,78 мм/м) и при уровне напряжения 36 МПа утратила свою несущую способность. Гранула №25 с  $E_0 = 20280$  МПа начала участвовать в распределении

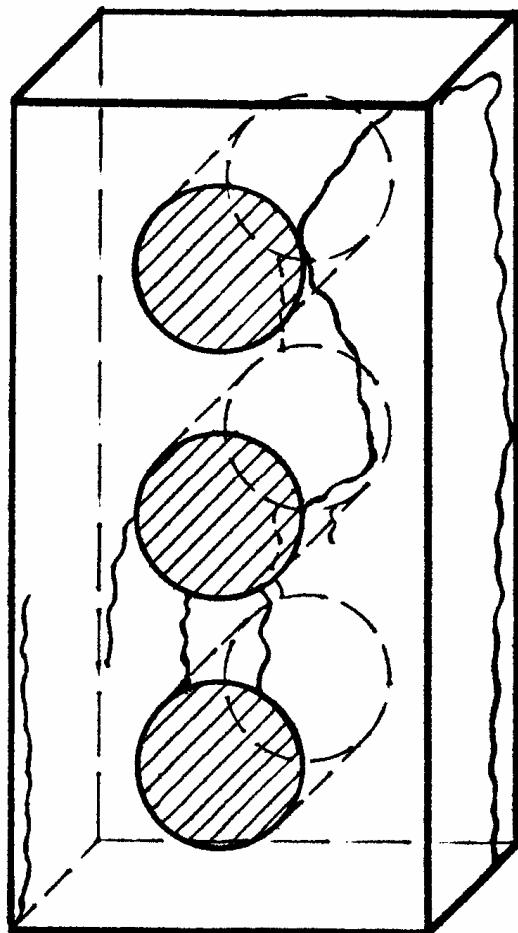


Рис. 5.11. Характер роста макротрещин при разрушении модели бетона с тремя металлическими вкладышами через кальку:

— — макротрещины с лицевой стороны модели;

..... — то же, с тыльной стороны

перенапряжений в модели бетона с напряжения 13,8 МПа, показала наименьшую деформацию в модели (1,14 мм/м), начала терять несущую способность при 36 МПа, утратив ее полностью при напряжении 40 МПа. Гранула №19 с  $E_0=25120$  МПа, т.е. с большим значением модуля упругости, чем у матрицы, начала участвовать в перераспределении напряжений в модели бетона с уровня напряжений в 8,8 МПа и начала терять свою несущую способность в модели бетона с уровня напряжения 40 МПа.

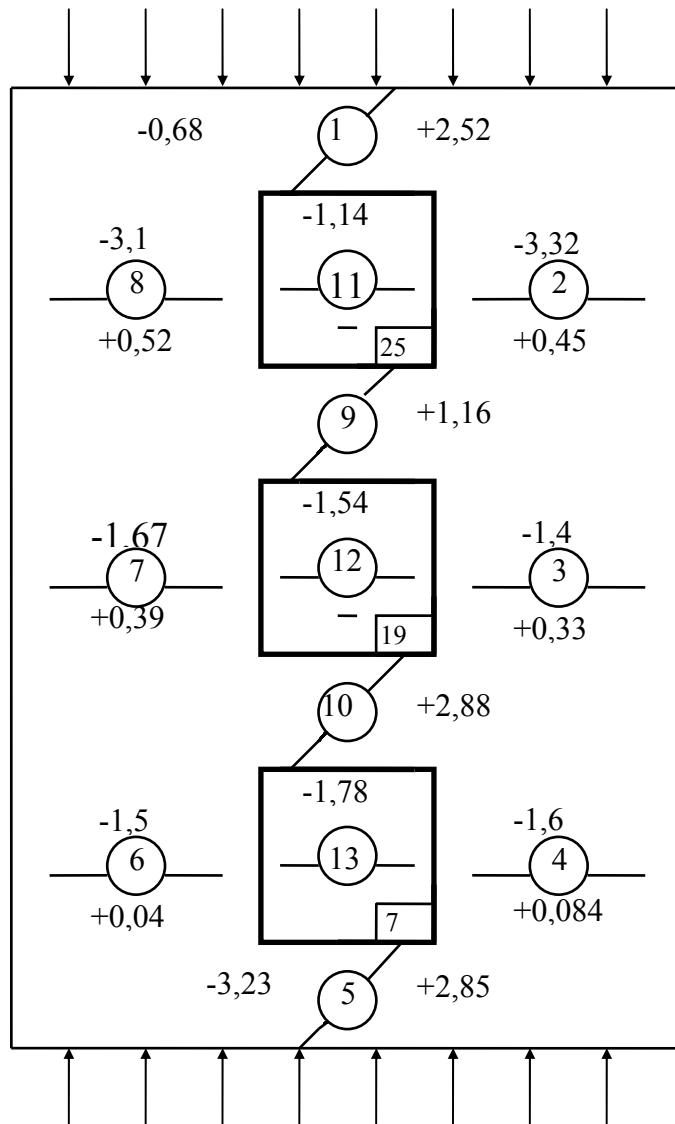


Рис. 5.12. Деформированное состояние характерных зон модели бетона с тремя гранулами керамзита при  $\sigma=0,91R_{сж}$ :

- – характерные зоны;
  - – номера гранул;
  - “-“ – деформация сжатия в мм/м (числитель);
  - “+” – деформация растяжения в мм/м (знаменатель);
- $R_{сж}^{PM} = 56,8$  Мпа  $R_{сж}^{KM} = 44,0$  Мпа  
 $\epsilon_1^{PM} = 3,52$  мм/м  $\epsilon_1^{KM} = 1,98$  мм/м



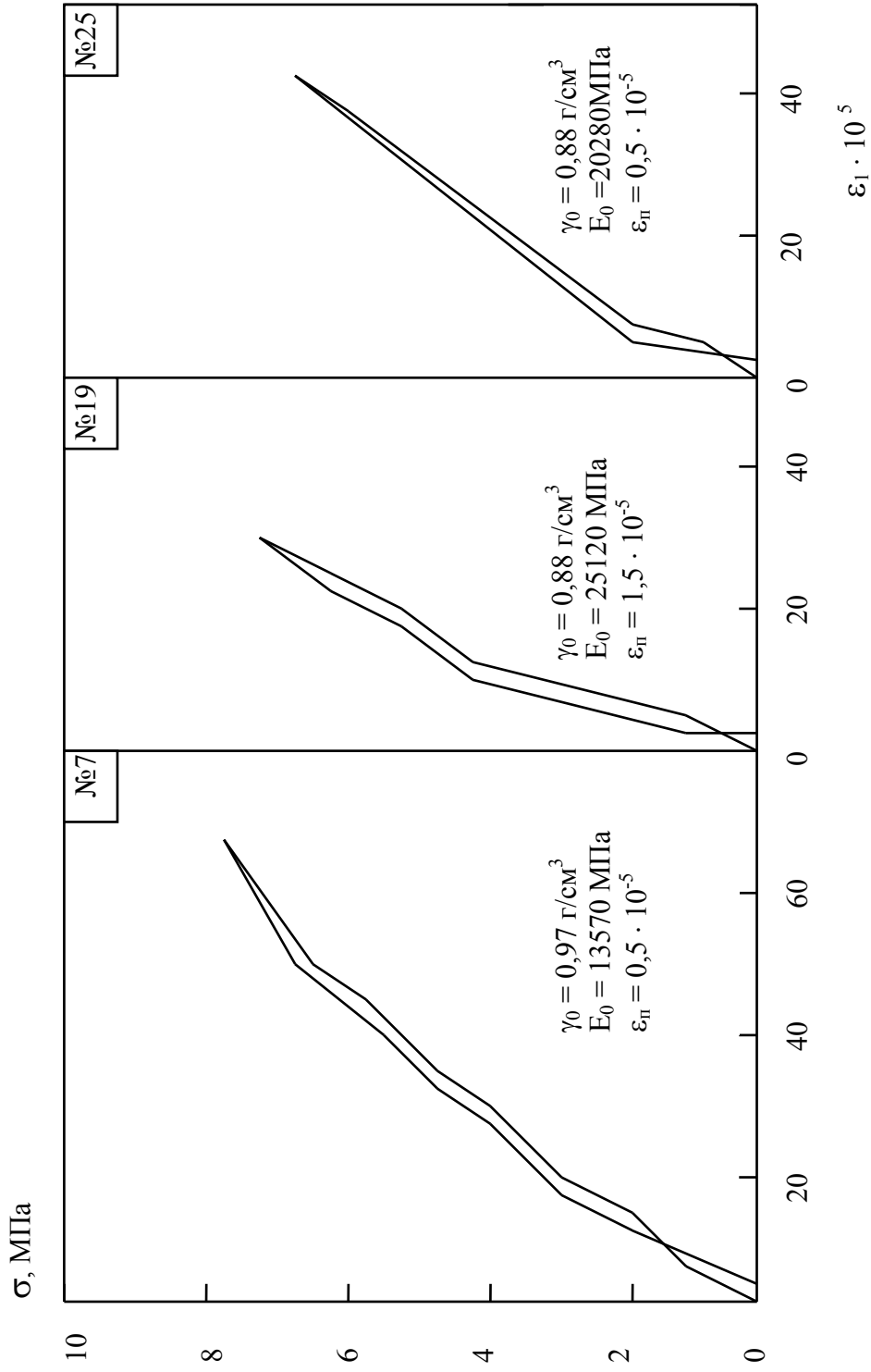


Рис. 5.13. Деформативность гранул керамзита при их тарировке

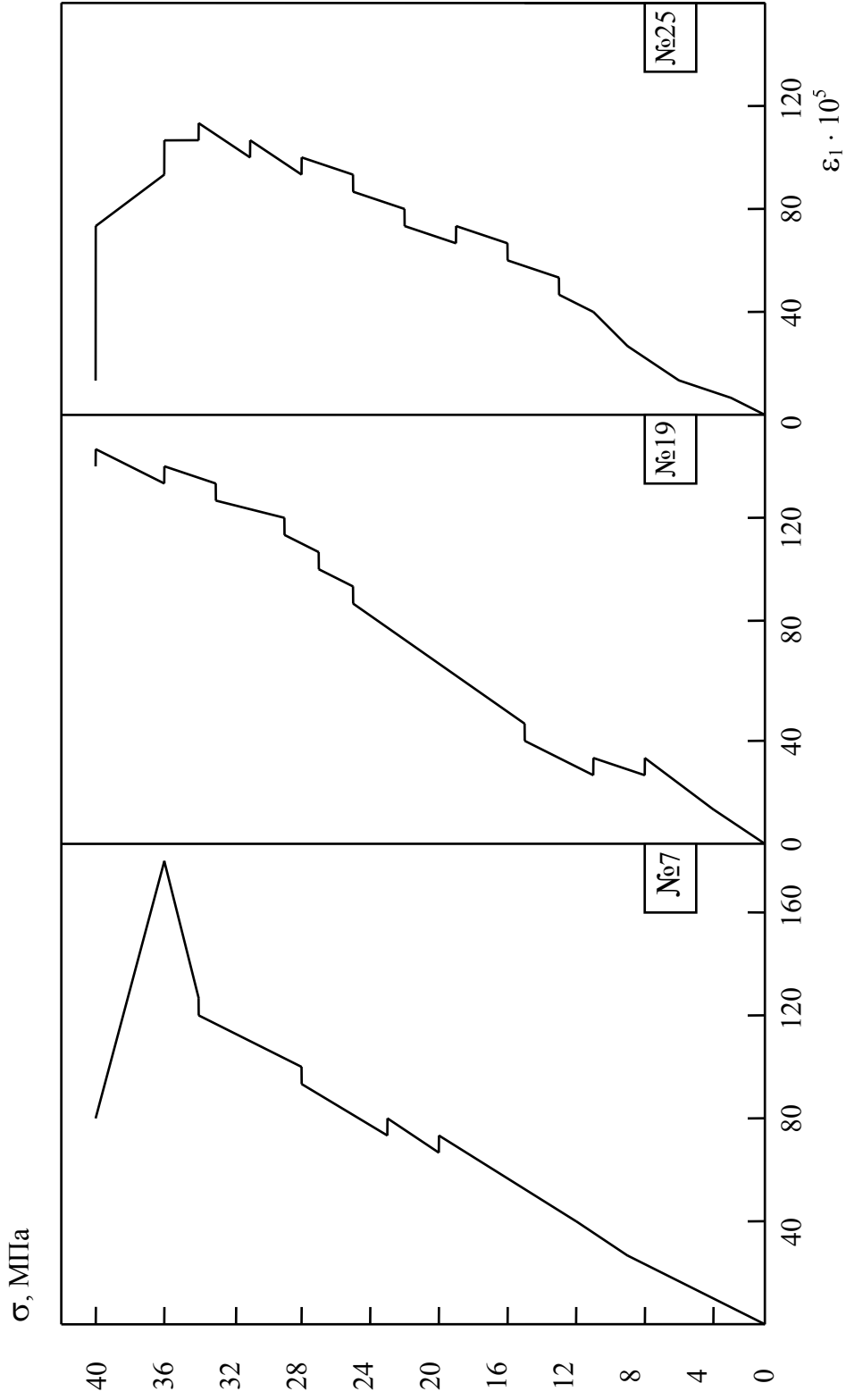


Рис. 5.14. Деформация гранул керамзита в модели бетона

Из анализа напряженно-деформированного состояния характерных зон поля деформации модели бетона (рис. 5.12) следует, что наибольшие деформации растяжения характерны для зон “1”, “5”, “10” и “9”. Однако, по сравнению с моделями, рассмотренными выше, поле деформаций этой модели на всех уровнях нагружения более однородно.

На рис. 5.15 показан характер развития макротрещин и разрушения модели бетона, из которого следует, что макроскопические трещины разрушения прошли как бы сверху вниз с обеих сторон гранул №25 и №19 по зоне контакта с выходом на гранулу №7 и боковые поверхности модели. Трещина разрушения в виде дуги прошла и по верхней грануле №25, показавшей наименьшую деформативность в модели (рис. 5.14).

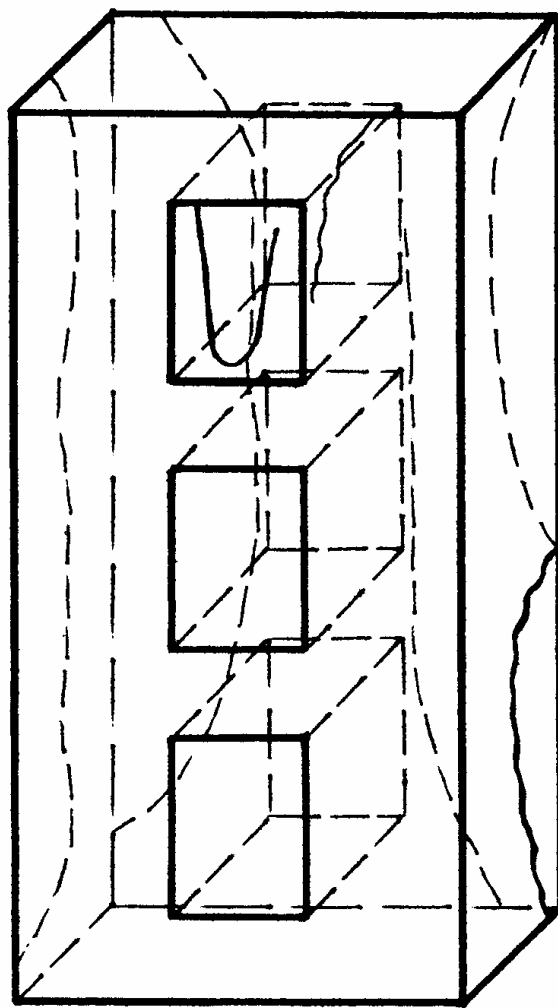


Рис. 5.15. Характер роста макротрещин при разрушении модели бетона с тремя гранулами керамзита:

- — макротрещины с лицевой стороны модели;
- — то же, с тыльной стороны

На рис. 5.16 показано деформированное состояние характерных зон деформационного поля модели бетона с шестью тарированными гранулами керамзита.

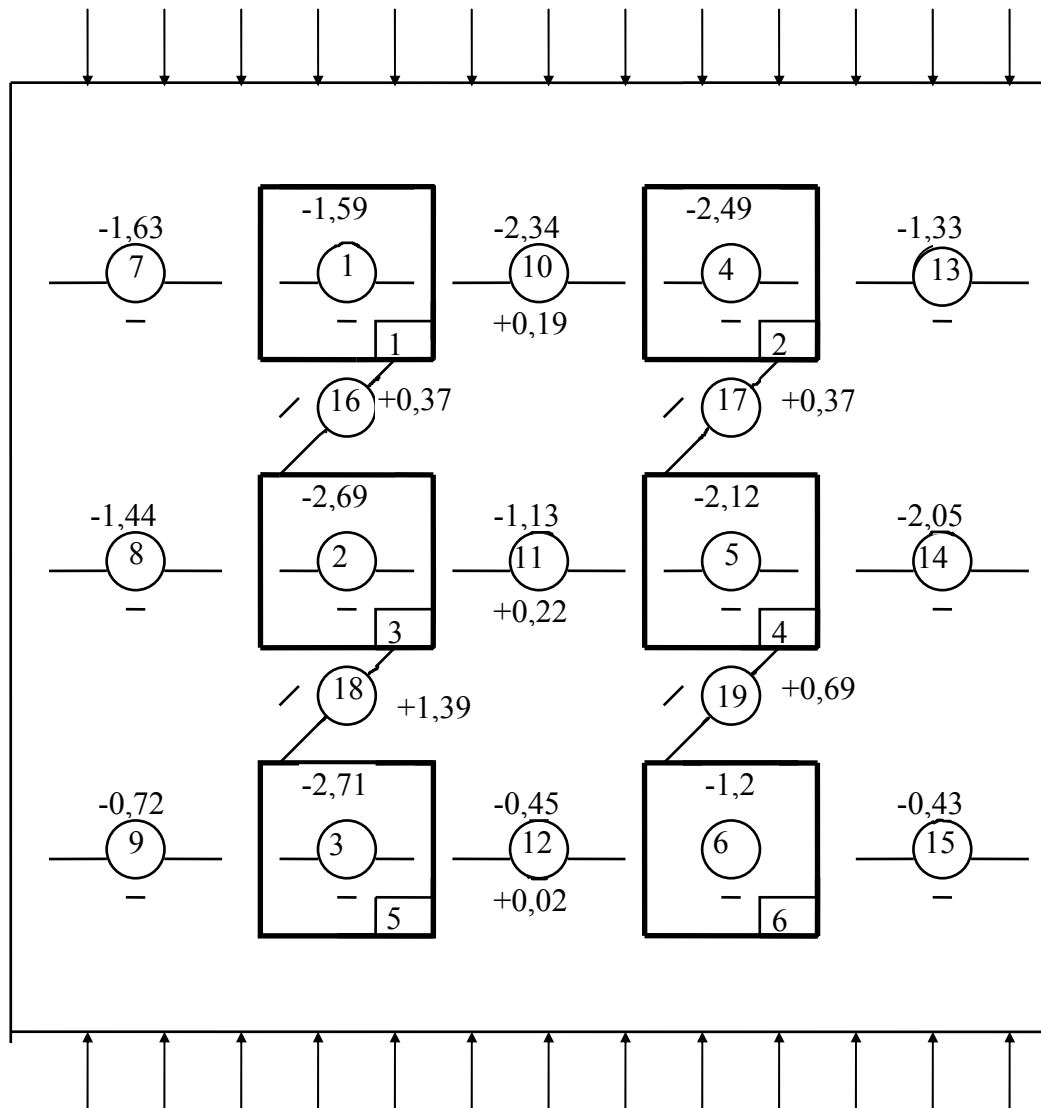


Рис. 5.16. Деформированное состояние характерных зон модели бетона с шестью тарированными гранулами керамзита при  $\sigma=0,91R_{сж}$ :

- – характерные зоны;
- – номера гранул;
- “-“ – деформация сжатия в мм/м (числитель);
- “+” – деформация растяжения в мм/м (знаменатель);
- $R_{сж}^{PM} = 40,1 \text{ МПа}$   $R_{сж}^{KM} = 33,0 \text{ МПа}$
- $\epsilon_1^{PM} = 3,52 \text{ мм/м}$   $\epsilon_1^{KM} = 1,72 \text{ мм/м}$

На рис. 5.17 приведены кривые  $\sigma = f(\epsilon)$  деформационного тарирования зерен керамзита в линейном напряженном состоянии осевого сжатия, а также плотность и модуль упругости гранул. Максимальные напряжения при тарировке гранул составляли  $0,5 \dots 0,6 R_{сж}$ . Оттарированные гранулы использовали для изготовления модели бетона. На рис. 5.16 видна схема

расположения тарированных гранул в модели бетона. Цементно-песчаная матрица модели характеризовалась прочностью на сжатие 39 МПа, начальным модулем упругости 16000 МПа и коэффициентом Пуассона, равным 0,17. При уровне загрузки  $0,9 R_{сж}$  матричный материал показал сжимаемость 2,8 мм/м, а поперечное расширение – 0,75 мм/м. Предельная сжимаемость матричного материала составляла 3,9 мм/м. Из сравнения деформативных свойств зерен керамзита и матрицы следует, что в модели бетона с шестью гранулами имели место все возможные варианты сочетания  $E_B$  и  $E_M$ , встречающиеся в конструкционном керамзитобетоне.

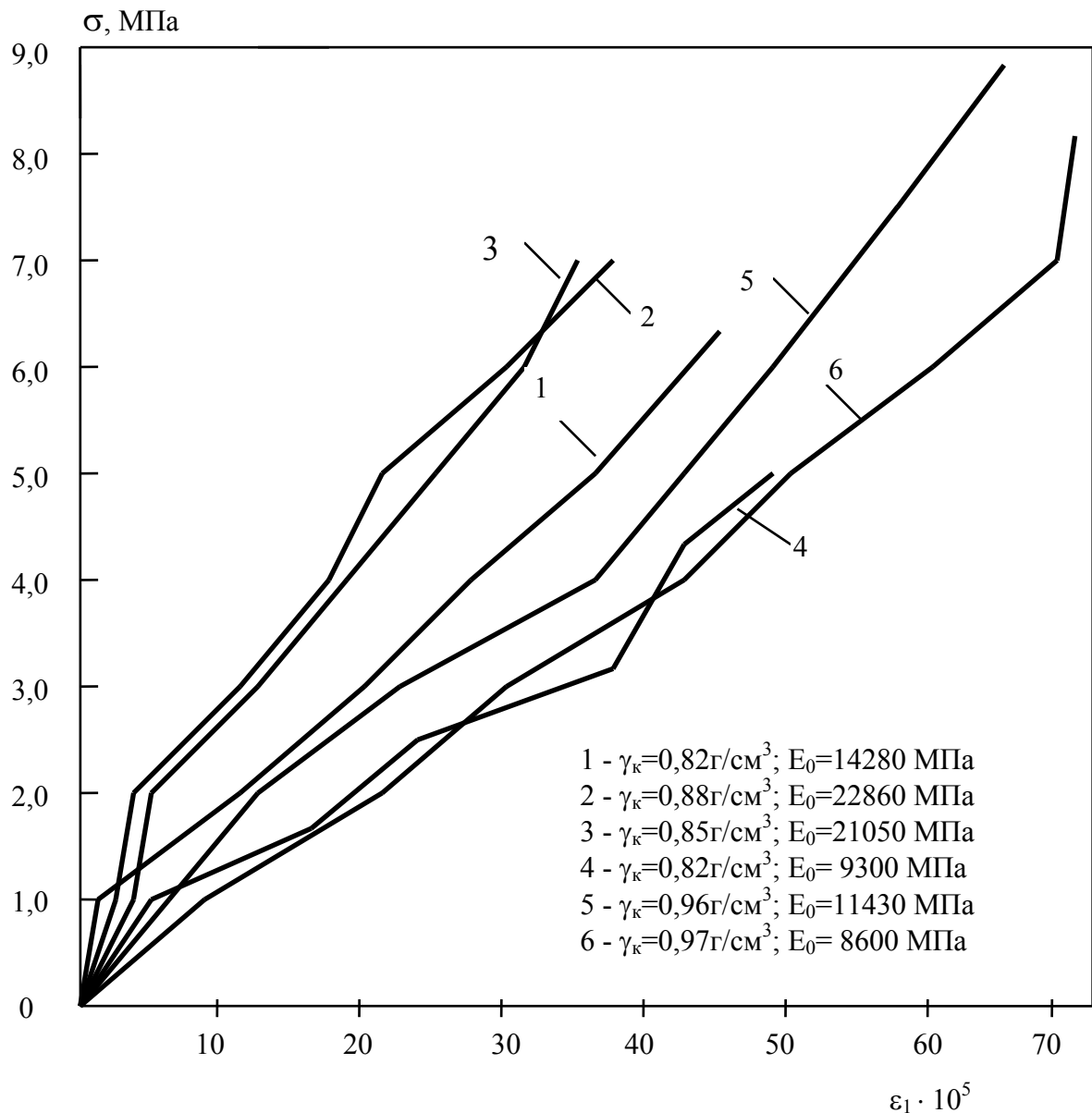


Рис. 5.17. Деформативность гранул керамзита при их тарировке:  
1...6 – номера гранул

На рис. 5.18 приведены деформации гранул керамзита на кривой нагружения структурной модели бетона. Из графиков рис. 5.18 виден как характер участия каждой гранулы в механической работе модели бетона, так и уровень напряжений, соответствующий потере несущей способности зерен керамзита. Из анализа деформационных кривых (рис. 5.18) следует важный вывод о том, что по характеру наклона и сближения кривых видно, что происходит выравнивание значений модуля деформаций зерен керамзита с повышением интенсивности напряжения, что, вероятно, обусловлено стеснением деформаций и обжатием зерен, находящихся в матричном материале. Это обстоятельство, безусловно, будет способствовать выравниванию и повышению однородности поля деформаций модели бетона.

Из графиков рис. 5.18 видно, что при выдержке на ступенях нагружения происходит перераспределение напряжений между структурными элементами модели, причем определенной закономерности в перераспределении напряжений с ростом уровня  $\sigma/R$  не наблюдалось, что говорит о беспрерывно меняющемся поле напряжений вокруг каждого зерна заполнителя, что, в свою очередь, обусловлено различным характером изменения модуля деформаций этих зерен керамзита с ростом значения  $\sigma/R$  в соответствии с данными, приведенными на рис. 4.10.

Анализ последовательности разрушения гранул керамзита и характера разрушения модели показывает, что в первую очередь теряли несущую способность зерна керамзита, обладавшие меньшими значениями константы упругости. Характер перераспределения деформаций в структурной модели на этапах нагружения позволяет считать, что независимо от деформационных свойств зерен керамзита они вплоть до разрушения оказывают непосредственное влияние на поле напряжений (деформаций) матричной составляющей модели и способствуют повышению однородности деформационного поля модели бетона.

По картине зафиксированных на модели макротрещин разрушения (рис. 5.19) следует, что разрушение модели бетона с шестью гранулами керамзита проходило как по заполнителю, так и растворной составляющей модели.

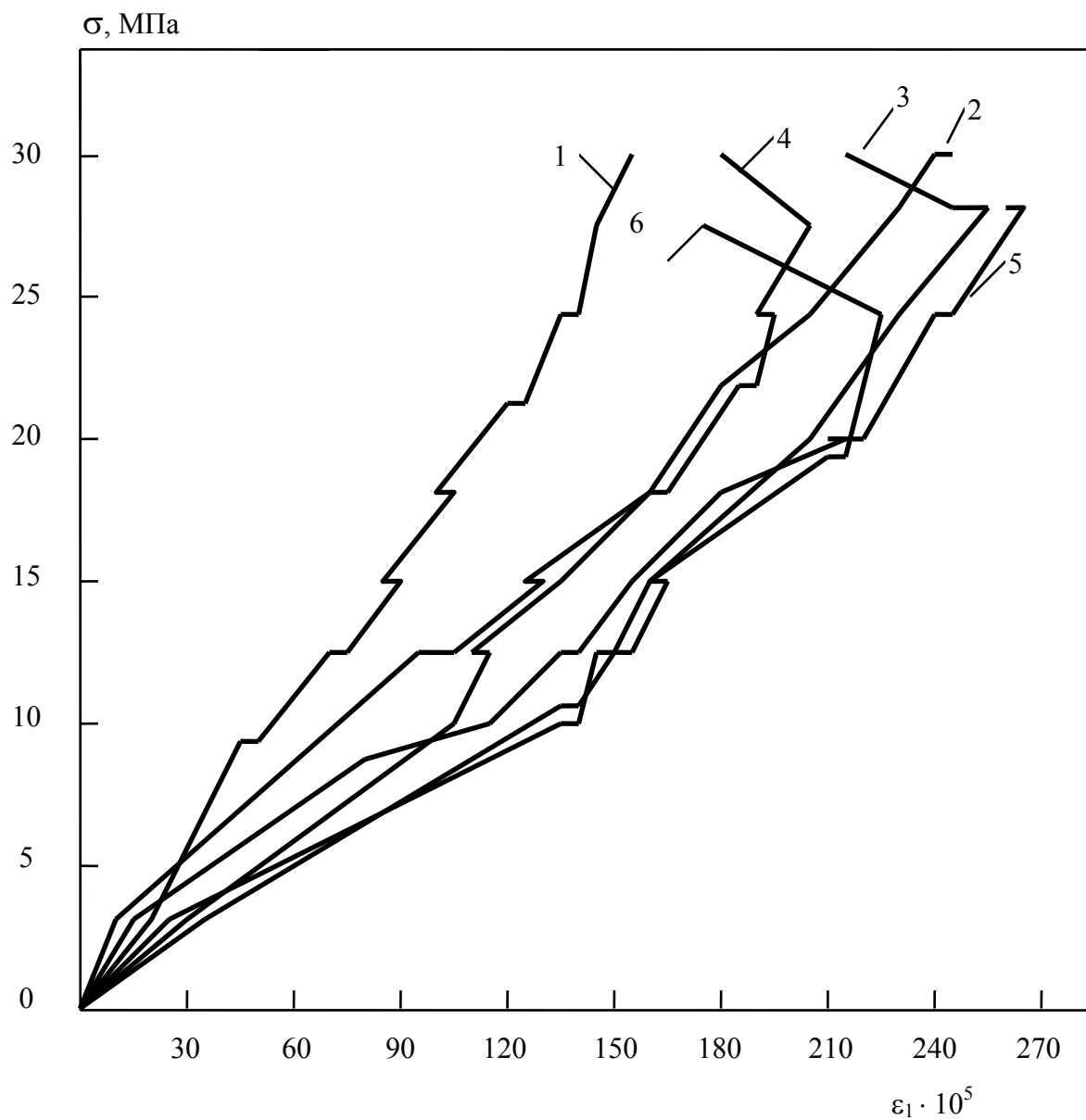


Рис. 5.18. Деформативность гранул керамзита при осевом сжатии модели бетона:  
1...6 – номера гранул

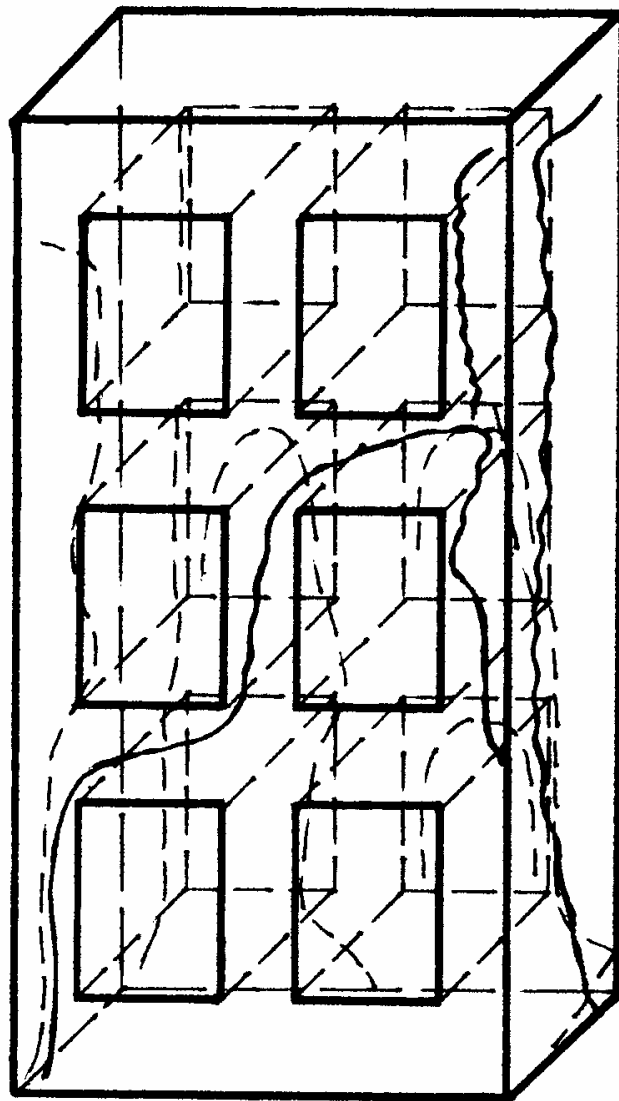


Рис. 5.19. Характер роста макротрещин при разрушении модели бетона с шестью гранулами керамзита:

- — макротрещины с лицевой стороны модели;
- — то же, с тыльной стороны

Таким образом, оценка механических свойств структуры бетона по свойствам его материального цикла с соответствующими параметрами ( $E_B/E_M$ , сила сцепления, объемное содержание и размер заполнителя) подтверждает возможность исследования по рассматриваемому способу напряженного состояния структуры бетона на моделях. Нами впервые в исследовательской практике были использованы предварительно тарированные элементы модели легкого бетона для анализа напряженного состояния характерных зон деформационного поля модели.



## Глава 6. ДЕФОРМАТИВНОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ БЕТОНОВ ПРИ НАГРУЖЕНИИ

### 6.1. Механическое поведение конструкционного керамзитобетона при осевом сжатии

Современный зарубежный и отечественный опыт комплексного использования легких бетонов на пористых заполнителях типа керамзита при строительстве особенно высотных зданий обеспечивает заметное снижение материалоемкости и затрат на фундаменты, дает экономию арматуры и снижает стоимость строительства на 13...15 %.

Однако, механическое поведение конструкционного керамзитобетона как при кратковременном, так и длительном приложении внешней нагрузки все еще остается изучено не в полной мере. Дальнейшее изучение поведения керамзитобетона конструкционного назначения под нагрузкой будет способствовать более достоверному определению напряженно-деформированного состояния конструкций, а, следовательно, и более рациональному их проектированию.

На основе экспериментальных данных, полученных как отечественными, так и зарубежными исследователями, в работе [1] отмечено, что на пористых заполнителях с различной плотностью могут быть получены одинаковые прочности легкого бетона с резко отличным модулем упругости. Эти данные позволяют утверждать, что модуль упругости легкого бетона в значительной мере зависит от деформативности пористого заполнителя.

Исходя из этого, дальнейшее всестороннее изучение физико-механических свойств отдельных зерен крупных пористых заполнителей позволит разработать более четкие физические представления о процессах деформирования и разрушения легкого бетона под нагрузкой, и на этой основе решить ряд практических задач.

Основная цель выполненной авторами работы – расширить ранее сформулированные взгляды на закономерности прочностных и деформативных свойств заполнителей, исходя из особенностей их строения и степени пористости, и интерпретируя на этой основе диаграмму сжатия керамзитобетона и процесс его ползучести.

При оценке физико-механических свойств зерен керамзита при осевом сжатии результаты измерений в значительной степени определяются методикой подготовки образца и проведения испытания. В наших опытах мы использовали образцы-призмы правильной геометрической формы, которые получали путем обтачивания керамзитовых гранул. Это позволяло вести их испытание по физической оси вплоть до разрушающей нагрузки, тогда как любой другой прием подготовки образца не удовлетворяет этому

условию, что, в свою очередь, не позволяет четко изучить физический процесс развития деформаций керамзитового образца с ростом уровня напряжений, и проанализировать интересующие нас взаимосвязи. Применение подобных образцов, полученных из пористого ядра гранул керамзита, позволяет также провести сравнительную оценку деформативных свойств пористой структуры заполнителей, различных по происхождению и первоначальной форме. Испытание образцов на сжатие проводили с применением динамометров сжатия типа ДОСМ. Деформативность замеряли тензометрическим способом, для чего на грани образцов наклеивали тензодатчики омического сопротивления.

В опытах был использован керамзитовый гравий никольского, октябрьского и пензенского заводов с плотностью в куске от 0,4 до 1,0 г/см<sup>3</sup>. Известно, что зерна керамзита имеют разное строение в зависимости от исходного глинистого сырья и режима его вспучивания. В работе [2] показано, что модуль упругости обжиговой корки превышает модуль упругости зерна керамзита в несколько раз. Отсюда мы полагаем, что толщина обжиговой корки на гранулах будет оказывать существенное влияние на модуль упругости как керамзита, так и бетона на его основе. Определение толщины обжиговой корки гранул исследуемых керамзитов показало, что керамзит никольского завода обладал корочкой толщиной 0,12...0,17 мм, октябрьского – 0,8...1,3 мм, пензенского – 0,5...2,0 мм. При изучении деформативности зерен керамзита закономерно ожидать, что деформативные свойства зерен керамзита со слабо выраженной обжиговой коркой (никольский керамзит), установленные на образцах правильной геометрической формы, будут подобны указанным свойствам его реальных гранул. В то время как для пензенского керамзита такой аналогии, вероятно, провести нельзя.

Ранее на графиках рис. 4.10, построенных по усредненным данным из испытания 10...12 образцов, показан характер изменения модуля деформации керамзита различной плотности с ростом уровня напряжений. Из графиков рис. 6.1 видно, что особенность всех кривых  $\sigma = f(\varepsilon)$  для керамзита испытанных плотностей состоит в том, что они отражают рост величины модуля деформации с увеличением напряжений практически до уровня  $0,6...0,7R_{пр}$ , а иногда и более. Подобная связь между напряжениями и деформациями, но в менее выраженной форме, была ранее установлена нами на аглопоритовых образцах. М.З. Симонов [3] приводит сведения о неизменности модулей упругости туфов арктического и ереванского типа при напряжениях в интервале от 0 до  $R_{сж}$ .

На основе никольского керамзита изготавливали бетон условной марки 300, на основе пензенского – 200. Расход материалов на 1 м<sup>3</sup> бетона условной марки 300 составлял: цемента – 450 кг, керамзитового гравия – 530 кг, кварцевого песка – 650 кг и воды – 170 л. Расход материалов на 1 м<sup>3</sup> бетона условной марки 200 составлял: цемента – 429 кг, керамзитового гравия –

510 кг, кварцевого песка – 825 кг и воды – 229 л. Образцы формовали при стандартных параметрах вибрации с использованием пригруза 0,005 МПа.

В возрасте 38...46 суток часть образцов на основе никольского керамзита была загружена на длительное осевое сжатие с интенсивностью сжатия  $0,4 R_{пр}$  и  $0,6 R_{пр}$ . Спустя 600 суток эти образцы были разгружены. В дальнейшем образцы, подвергавшиеся длительному действию осевой сжимающей нагрузки, для краткости мы будем называть рабочими.

Изучение диаграмм сжатия и характера разрушения контрольных и рабочих образцов-призм проводили в возрасте 28...38 и 645...980 суток. Призмы размером  $10 \times 10 \times 40$  см испытывали путем приложения кратковременной статической осевой сжимающей нагрузки. Нагрузку прикладывали ступенями в  $0,1$  ожидаемой призмной прочности вплоть до разрушения. Структурные изменения бетона под нагрузкой контролировали измерением продольных и поперечных деформаций. На основе обработанных экспериментальных данных установлены определенные взаимосвязи, представленные на рис. 6.1...6.3.

На рис. 6.1 и 6.2 представлены кривые изменения модуля деформации керамзитобетона, полученные на контрольных образцах, в зависимости от уровня напряжений с учетом пластических деформаций, протекающих при центрировании образцов. Как видно из графиков рис. 6.1, модуль деформации бетона на основе никольского керамзита растет с увеличением интенсивности напряжений до уровня  $0,7...0,8 R_{пр}$ . Модуль же деформации бетона на пензенском керамзите, как следует из графиков рис. 6.2, напротив, уменьшается с ростом уровня напряжений.

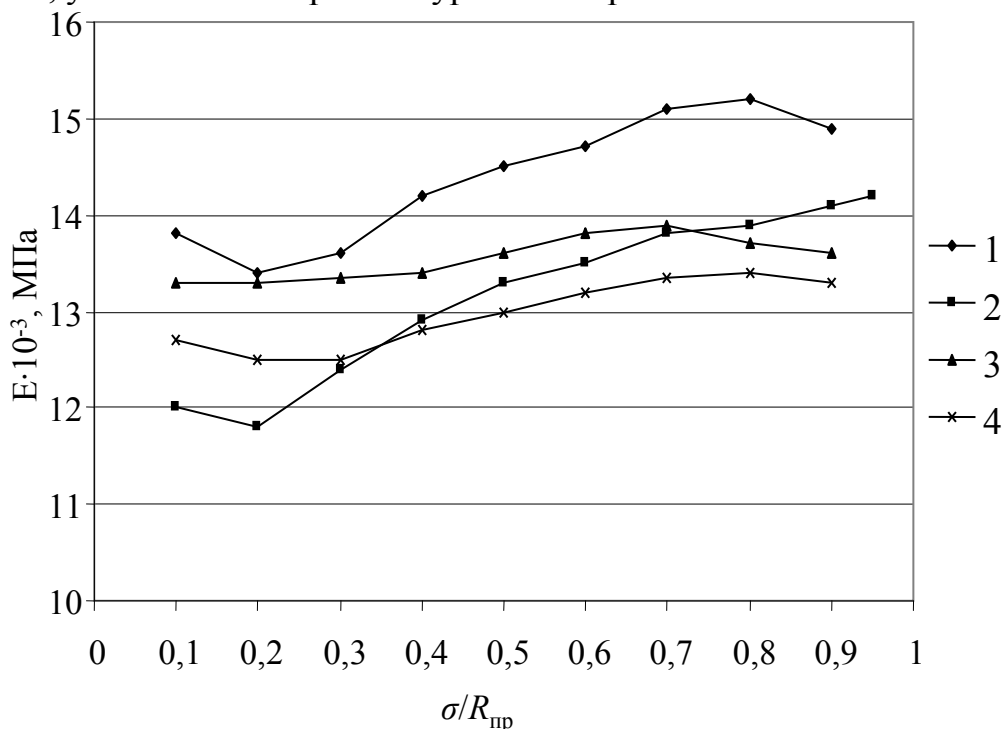


Рис. 6.1. Характер изменения модуля деформации конструкционного керамзитобетона серии Н (контрольные образцы) с ростом уровня напряжения: 1 –  $R_{пр}=31$  МПа; 2 –  $R_{пр}=27$  МПа; 3 –  $R_{пр}=28,5$  МПа; 4 –  $R_{пр}=33$  МПа

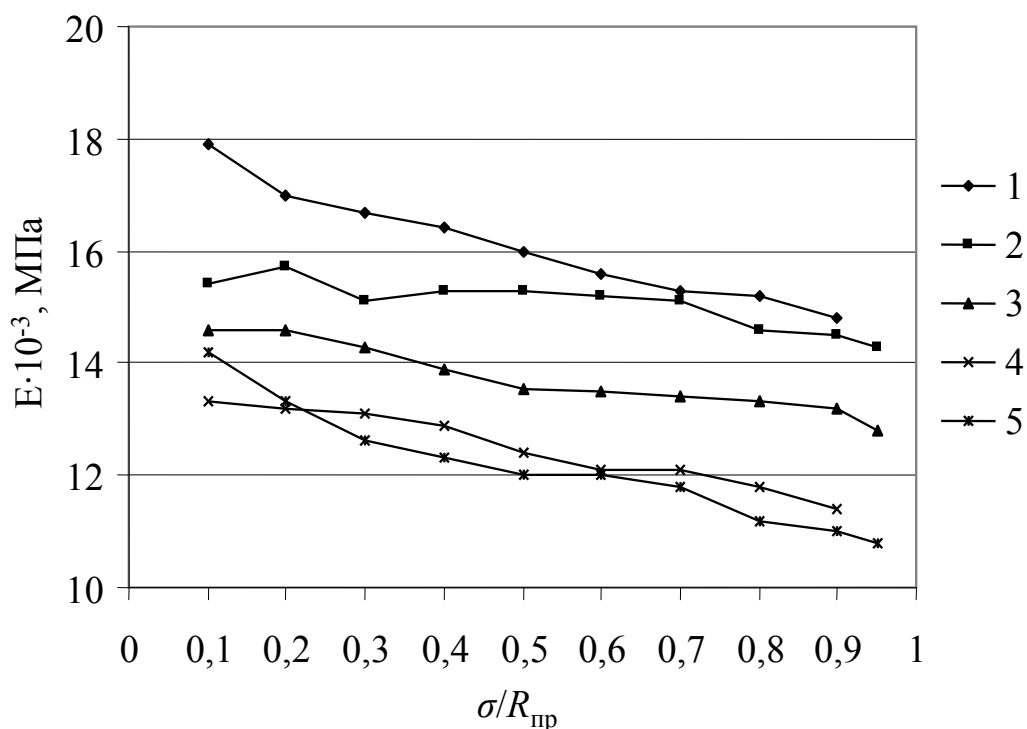


Рис. 6.2. Характер изменения модуля деформации конструктивного керамзитобетона серии П (контрольные образцы) с ростом уровня напряжения: 1 –  $R_{пр}=26$  МПа; 2 –  $R_{пр}=20$  МПа; 3 –  $R_{пр}=22$  МПа; 4 –  $R_{пр}=21$  МПа; 5 –  $R_{пр}=18$  МПа

Эти опытные данные позволяют говорить о том, что диаграмма сжатия конструкционного керамзитобетона может иметь различный характер. Подтверждением этому положению могут служить и экспериментальные результаты А.А. Кудрявцева [4].

Общепризнано, что керамзитобетон является упруго-пластическим материалом. Однако, как это видно из приведенных экспериментальных данных, проявление упругих и пластических деформаций, наблюдаемых на диаграмме  $\sigma = f(\epsilon)$ , может иметь различную последовательность и интенсивность. Мы полагаем, что это обусловлено деформативными особенностями керамзитового гравия, имеющего разное строение.

На рис. 6.3 представлены графические зависимости изменения модуля деформации на кривой нагружения при кратковременном приложении нагрузки для образцов керамзитобетона на основе никольского керамзита после их испытания на ползучесть в течение 600 суток.

Факт пластических деформаций гранул керамзита при длительно действующей сжимающей нагрузке установлен в работе [5]. Опыты того времени показали, что удельные деформации ползучести гранул керамзита при уровне напряжения осевого сжатия от  $0,37$  до  $0,54R_{сж}$  составляют  $6,7 \dots 8,6 \cdot 10^{-5}$  МПа<sup>-1</sup>.

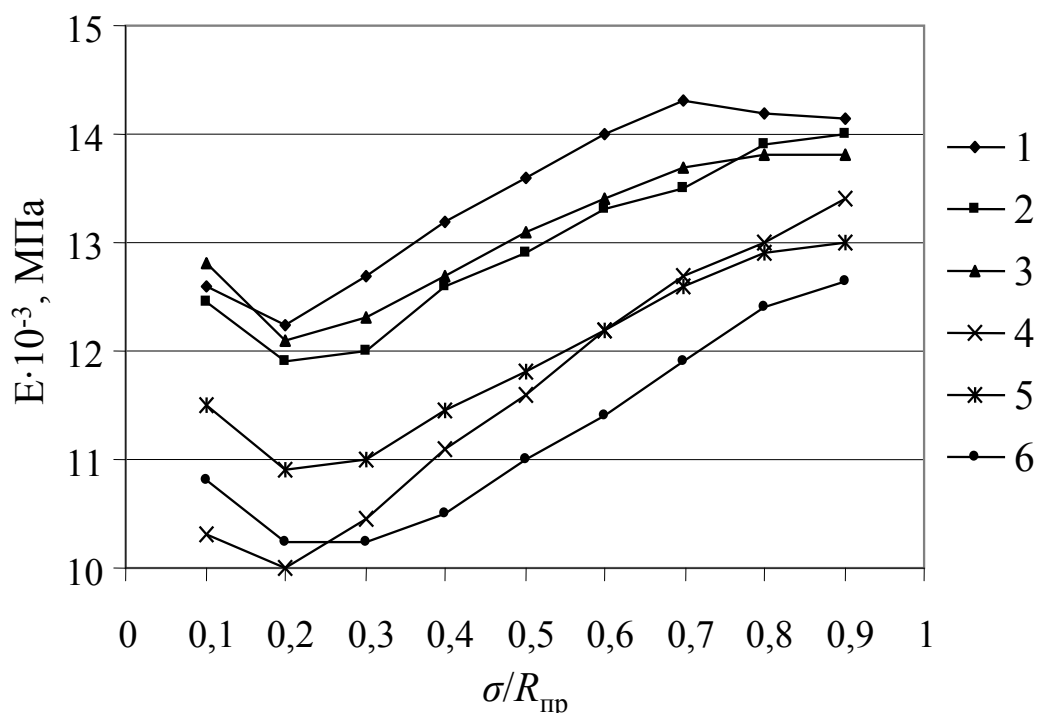


Рис. 6.3. Характер изменения модуля деформации конструкционного керамзитобетона серии Н (рабочие образцы) с ростом уровня напряжения:  
 1 –  $R_{пр}=37$  МПа; 2 –  $R_{пр}=28$  МПа; 3 –  $R_{пр}=32,9$  МПа;  
 4 –  $R_{пр}=31,6$  МПа; 5 –  $R_{пр}=33$  МПа; 6 –  $R_{пр}=29,5$  МПа

При разгрузке наблюдалась хорошая упругость гранул, выражающаяся как в мгновенно-упругих деформациях, так и в деформациях последствия. Поэтому следует признать ползучесть самих гранул одним из факторов, предопределяющих ползучесть керамзитобетона.

В табл. 6.1 приведены величины удельных деформаций ползучести за 600 суток неизолированных от высыхания образцов бетона из никольского керамзита в зависимости от относительного уровня обжатия.

Т а б л и ц а 6.1

Шифр образца	Призменная прочность, МПа	Уровень обжатия $\sigma/R_{пр}$	$C \cdot 10^5$ , МПа <sup>-1</sup>	Характеристика деформативности на уровне обжатия, $E/R_{пр}$
11	37,0	0,32	7,1	341
12	32,9	0,38	7,3	375
13	33,0	0,55	9,3	376
10	31,6	0,58	9,2	386
14	29,5	0,62	8,7	400
9	28,0	0,64	6,6	476

Из данных табл. 6.1 следует, что степень обжатия образцов не оказывала определяющего значения на величину удельной деформации ползучести. В связи с этим нами используется дополнительная характеристика деформативности, представляющая собой отношение модуля деформации (при данном уровне обжатия) к призменной прочности. С

повышением интенсивности обжигания с  $0,32$  до  $0,55R_{пр}$  характеристика деформативности бетона изменяется незначительно, а именно в пределах  $341...376$ , в связи с чем удельные деформации ползучести возрастают в зависимости от степени обжигания. Дальнейшее повышение обжигания керамзитобетона до  $0,64R_{пр}$  сопровождалось существенным ростом его характеристики деформативности до величины  $476$ . Увеличение упругости керамзитобетона с ростом интенсивности обжигания закономерно приводит к уменьшению значения удельных деформаций ползучести, как это видно из данных таблицы.

Таким образом, изучение деформаций ползучести конструктивного бетона на основе никольского керамзита подтвердило зависимость удельных деформаций ползучести от характера и интенсивности изменения модуля деформации керамзитобетона по мере его нагружения.

При сравнении рис. 6.1 и 6.3 видно, что последовательность изменения модуля деформаций контрольных и рабочих призм идентична. Что касается интенсивности изменения, то более интенсивный рост модуля деформации с увеличением степени обжигания наблюдался у рабочих образцов. Этим подтверждается влияние деформативных свойств керамзитового гравия на деформативность бетона рабочих образцов. При разгрузке рабочих образцов нами отмечено, что упруго-мгновенные деформации, наблюдаемые при снятии длительно действующей нагрузки, существенно превышают упруго-мгновенные деформации загрузки образца. Эта особенность обратимости деформаций керамзитобетона по сравнению с бетонами на плотных заполнителях, характеризующихся лишь частичной обратимостью упруго-мгновенных деформаций нагружения, рассмотрена нами в работе [6] и объясняется в основном деформативными особенностями и весьма хорошей упругостью зерен керамзита.

На основе проведенного исследования можно сформулировать следующие выводы:

1. Особенностью диаграммы сжатия гранул керамзита является характерная выпуклость к оси деформаций, наблюдаемая до уровня напряжений  $0,6...0,7 R_{пр}$ , что обусловлено строением гранул и, прежде всего, толщиной обжиговой корочки.

2. Вид диаграммы сжатия керамзитобетона предопределяется характером сжатия используемого керамзитового гравия.

3. Исходя из полученного очертания диаграммы сжатия, можно судить о возможных удельных деформациях ползучести керамзитобетона в зависимости от интенсивности его обжигания.

4. Учитывая изменяемость очертания диаграммы сжатия конструктивного керамзитобетона, следует более дифференцированно подходить к оценке его деформативных свойств в зависимости от строения керамзитового гравия.

5. Если модуль деформации керамзитобетона растет с повышением уровня напряжений, бетон разрушается очень хрупко. Если же модуль деформации керамзитобетона уменьшается с ростом уровня напряжений или остается постоянным, то разрушение бетона происходит более пластично.

6. Для керамзитобетона, характеризующегося ростом величины модуля деформации с повышением интенсивности обжата, целесообразно как технически, так и экономически расчетный модуль упругости определять при уровне обжата  $0,5 \dots 0,6R_{пр}$ .

## 6.2. Изменение структурных и прочностных характеристик керамзитобетона при циклическом воздействии положительных температур

Как известно, практическая реализация легких бетонов повышенной прочности конструкционного назначения обусловлена не только механическими свойствами и взаимодействием его компонентов, но и изменением свойств бетона от влияния окружающей среды, в частности, сухой жаркой среды. С целью получения этих данных нами были осуществлены соответствующие исследования на керамзитобетоне марок 250 и 300 [7, 8].

Материалами для изготовления бетона служили портландцемент Вольского завода “Большевик” активностью 40 МПа, сурский речной песок с модулем крупности 1,7, керамзитовый гравий Пензенского завода КПД фракции 5...20 мм с прочностью в цилиндре 2,2 МПа и объемной насыпной массой 690 кг/м<sup>3</sup>. Состав бетонной смеси по массе (цемент:песок:керамзит:вода) соответственно для бетона марок 250 и 300 был 437:819:520:229 и 620:539:520:258. Коэффициент насыщения керамзитом составлял 0,44. Подвижность бетонной смеси в обоих составах составляла – 10...15 с.

Опытные образцы кубы размером 10×10×10 см и призмы 10×10×40 см формовали на лабораторной виброплощадке со стандартными параметрами вибрации с пригрузом 0,005 МПа. После термовлажностной обработки образцы хранили в обычных лабораторных условиях.

В возрасте 28 суток определили прочностные, деформативные и структурные характеристики бетонов обеих марок. Затем образцы разделили поровну на контрольные и рабочие. Контрольные образцы хранили в обычных условиях, а рабочие – подвергали ежесуточному воздействию положительных температур (8...9 часов нагревания при 65...70°C) с последующим остыванием в сушильном шкафу. Интенсивность подъема температуры в шкафу – 60°C в час. Таким образом, рабочие образцы подвергали 480 циклам теплосмен.

В контрольные сроки 28 и 745 суток на каждом составе бетона испытывали по 6 призм и 10 кубов. Осредненные результаты исследований приведены в табл. 6.2 и на рис. 6.4.

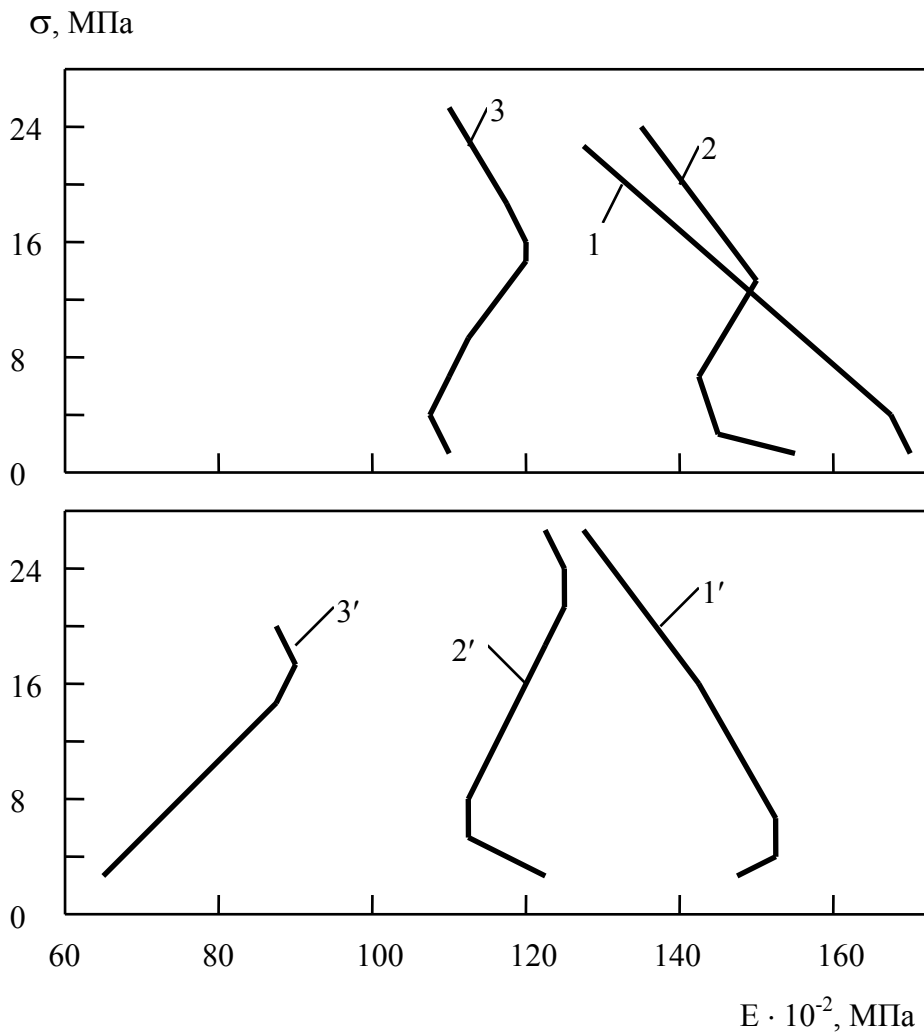


Рис. 6.4. Изменение модуля деформаций керамзитобетона с ростом уровня напряжения:

- 1 и 1' – соответственно керамзитобетон марок 250 и 300 в возрасте 28 суток;
- 2 и 2' – в возрасте 745 суток контрольные образцы;
- 3 и 3' – после 480 циклов теплосмен рабочие образцы

Стойкость керамзитобетона к циклическому воздействию положительных температур оценивали по коэффициенту термостойкости [9], изменению прочностных, деформационных и структурных характеристик [10], а также по удельной работе разрушения образцов с применением тензометрического и ультразвукового методов исследования.



Таблица 6.2

Физико-механические характеристики керамзитобетона	Бетон марки 250			Бетон марки 300		
	Контрольные образцы	Рабочие	Контрольные образцы	Рабочие	Контрольные образцы	Рабочие
	Возраст образцов в сутках			Возраст образцов в сутках		
	28	745	745	28	745	745
Объемная масса, кг/м <sup>3</sup>	1845	1810	1740	1830	1780	1745
Влажность по массе, %	-	3,2	1,1	-	4,1	0,8
Кубиковая прочность, МПа	25	25,3	24,6	29,4	27,1	28,8
Коэффициент термостойкости по кубиковой прочности	-	1	0,97	-	1	1,06
Прочность на растяжение при раскалывании, МПа	1,95	2,19	2,15	1,95	2,15	2,42
Коэффициент термостойкости по прочности на раскалывание	-	1	0,98	-	1	1,12
Призменная прочность, МПа	21	21,2	24,2	24,8	27	22,2
Начальный модуль упругости, МПа	17110	14720	11410	15390	11930	7430
Коэффициент Пуассона	0,18	0,27	0,28	0,23	0,27	0,23
Коэффициент Пуассона по остаточным деформациям	-	0,87	1,29	-	1,4	1,8
Уровень параметрической точки $R_T^v$	0,82	0,75	0,67	0,92	0,7	0,67
Скорость ультразвукового импульса, м/с	-	2958	2551	-	2960	2569
Удельная работа разрушения ( $1/2R_{пр} \cdot \epsilon_{сж}$ ), Дж/м <sup>3</sup>	17220	18020	28314	23560	32132	28860
Удельная работа разрушения на 1 кг цемента	39,4	41,2	64,8	34,6	47,2	42,4

Из табл. 6.2 видно, что коэффициент термостойкости по кубиковой прочности и по прочности на растяжение при раскалывании для керамзитобетона марки 250 практически равен единице и для бетона марки 300 несколько больше единицы. Большие значения названного коэффициента, по нашему мнению, обусловлены позитивным влиянием обжата керамзитового гравия более упругой матрицей из цементного раствора при ее термоусадочных деформациях. Визуальный осмотр показал, что на поверхностях образцов как контрольных, так и рабочих, после 480 циклов теплосмен отсутствуют видимые невооруженным глазом микротрещины.

Из приведенных в табл. 6.2 значений величин призмочной прочности и начального модуля упругости видно, что возраст и циклическое воздействие теплосмен оказали более негативное влияние на структуру керамзитобетона, изготовленного с повышенным расходом цемента.

На рис. 6.4 показаны результаты исследований изменения модуля деформаций бетона. Кривые 2 и 2', а также 3 и 3' рисунка построены по деформациям образцов, испытанных до разрушения после их предварительного однократного нагружения до уровня  $0,5...0,6 R_{пр}$ . По остаточным деформациям предварительного нагружения вычисляли коэффициент Пуассона.

Сравнивая значения величин коэффициента Пуассона по остаточным деформациям контрольных и рабочих образцов бетона марок 250 и 300, приведенных в табл. 6.2, можно видеть, что их значения превышают значения коэффициента контрольных образцов соответственно на 48 и 29 %. Изменения в структуре бетона при начальном нагружении и разгрузке фиксируются и по изменению времени (скорости) прохождения ультразвукового импульса через образец. Нагрузка образцов до указанного уровня приводила к уменьшению времени прохождения импульса на 3,5...5 %, а разгрузка – к увеличению на 1,1...2,5 % относительно времени на образцах перед их загрузкой. Разрушение структуры при разгрузке образцов отмечено также и на тяжелом бетоне [11].

Из рис. 6.4 также видно, что состав бетона, его возраст и условия опыта оказывают значительное влияние на характер изменения модуля деформации керамзитобетона на кривой его нагружения. При этом характер деформирования образцов при осевом сжатии в возрасте бетона 28 суток принципиально отличается от характера деформирования контрольных образцов в возрасте 745 суток и рабочих образцов после воздействия 480 циклов теплосмен. Увеличение возраста и циклическое воздействие теплосмен приводит к уменьшению абсолютных значений модуля деформаций на кривой нагружения керамзитобетона обеих марок. Разброс абсолютных значений модуля сравниваемых образцов на уровне обжата  $0,2...0,3 R_{пр}$  также значительно превосходит разброс на уровне обжата  $0,5...0,6 R_{пр}$ . В этой связи при расчете конструкций из керамзитобетона более правильным было бы учитывать не изменение его модуля

упругости во времени и от воздействия циклических теплосмен, а изменение модуля деформаций на уровне обжатия, соответствующем рабочему уровню загрузки.

Хотелось бы отметить, что негативное изменение упругих характеристик керамзитобетона при циклическом воздействии теплосмен, обусловившее возникновение трещин на микроуровне, имеет и позитивное значение, так как возникающие микротрещины обеспечивают большую пластичность этого материала на указанном уровне, что является важнейшим условием создания надежной конструкции для восприятия ударного и внезапного действия нагрузки или сейсмических воздействий. Оценка качества бетонов по удельной работе разрушения на 1 кг расхода цемента показывает значительное преимущество бетона марки 250.

### 6.3. Влияние возраста и условий длительного нагружения на изменение деформативности и прочности керамзитобетона

Исследования влияния возраста и условий длительного нагружения на изменение деформативности и прочности проводили на керамзитобетоне марки 300, приготовленном на основе Никольского керамзита. Состав бетона и технология изготовления опытных образцов кубов и призм приведены в параграфе 6.1.

В возрасте 28 суток после термовлажностной обработки часть образцов была подвергнута механическому испытанию. Кубиковая прочность оказалась равной в среднем 31,5 МПа при объемной массе бетона 1750 кг/м<sup>3</sup>. Призменная прочность в среднем составляла 27,8 МПа. Отношение призмной прочности  $R_{пр}$  к кубиковой  $R_k$  оказалось равным 0,85. Начальный модуль упругости в среднем был равен 17200 МПа.

С целью изучения влияния возраста и условий длительного нагружения бетона на изменение его свойств образцы были разделены по количеству на две группы. Образцы первой группы подвергали длительному испытанию в обычных температурно-влажностных условиях окружающей среды, образцы второй группы – в условиях их непосредственного контакта с водой. В свою очередь, образцы каждой группы были разделены на две подгруппы: контрольные и рабочие.

Рабочие образцы-призмы в возрасте бетона 38...40 суток загружали длительной нагрузкой осевого сжатия с помощью пружинных установок с использованием гидродомкрата. Величина обжатия бетона рабочих образцов обеих групп была принята в 12 и 18 МПа, т.е. было принято два уровня длительного нагружения 0,4 и 0,6 $R_{пр}$ . Фактическая же степень обжатия призм уточнялась на разгруженных образцах после испытания их на длительное действие нагрузки (см. табл. 6.3). Испытание призм на ползучесть в естественных условиях и при постоянном контакте с водой проводили на неизолированных образцах. Для изучения влияния воды на

свойства длительно загруженного керамзитобетона образцы-призмы непосредственно в пружинных установках помещали в специальные металлические емкости, в которые в процессе проведения опыта заливали воду. Емкости заливали водой на высоту 30 см, в результате чего исследуемая часть призмы по замеру деформаций ползучести (на базе 200 мм) находилась полностью в жидкости [12]. Через каждые 30...35 суток воду заменяли свежей.

Контрольные образцы-кубы и призмы находились в аналогичных условиях окружающей среды, соответствующих рабочим образцам, но не в нагруженном состоянии.

Деформации ползучести рабочих образцов измеряли стационарно установленными на призмах индикаторами часового типа с ценой деления 0,01 мм на базе 200 мм в течение 600 суток до полной стабилизации ползучести. После этого образцы-призмы разгружали, измеряли обратимые упруго-мгновенные деформации последствия  $\varepsilon_{0,y}$  и определяли массу образцов. Затем рабочие образцы наблюдали еще 30 суток в тех же условиях окружающей среды с целью определения обратимой деформации ползучести  $\varepsilon_{0,n}$  до ее стабилизации и после этого контрольные и рабочие образцы были подвергнуты механическому испытанию с целью определения прочностных и структурных характеристик бетонов при кратковременном нагружении в соответствии с методическими рекомендациями [10].

Наблюдение за массой образцов в течение 30 суток после их разгрузки показало, что масса образцов не изменялась, следовательно, деформации последствия не сопровождались водопоглощением и деформациями набухания призм.

Определение физико-механических свойств керамзитобетона контрольных образцов, находившихся в естественных условиях в течение 658 суток, показало, что средняя кубиковая прочность бетона оказалась на 5 % ниже прочности проектного возраста, а призмная прочность оказалась примерно на столько же процентов выше, что касается значений начального модуля упругости, то он с увеличением возраста бетона снизился на 20 %. При этом влажность бетона по массе изменилась с 5,1 до 3,7 %. Предельная деформативность бетона при уровне обжатия  $0,9R_{пр}$  в возрасте 658 суток составляла 1,91 мм/м.

Определение физико-механических свойств керамзитобетона контрольных образцов, находившихся в воде также в течение 658 суток, показало, что как кубиковая, так и призмная прочность бетона оказалась практически неизменной, тогда как модуль упругости бетона в этих условиях увеличился примерно на 19 %. При этом произошло увеличение массового водопоглощения с 5,1 до 9,6 %. Предельная деформативность бетона при уровне обжатия  $0,9R_{пр}$  составила 1,35 мм/м.

Результаты исследований деформационных и прочностных характеристик [6, 13] представлены в табл. 6.3, 6.4.

Таблица 6.3

Шифр образцов	$R_{пр}$ , МПа	$\sigma/R_{пр}$	$E_0$ перед нагружением, МПа	$E_0$ после разгрузки, МПа	$\varepsilon_y \cdot 10^5$	$\varepsilon_{п} \cdot 10^5$	$\varepsilon_{о,y} \cdot 10^5$	$\varepsilon_{о,п} \cdot 10^5$
Естественные условия								
1-11	37,0	0,32	16500	12200	72	83	82	12
2-12	32,9	0,38	15700	12000	74	90	104	17
3-13	33,0	0,55	18700	10900	99	167	153	13
4-10	31,6	0,58	18700	10000	119	169	143	-
5-14	29,5	0,62	20000	10200	105	160	150	16
6-9	28,0	0,64	19300	11900	98	136	132	-
Водная среда								
1-1	27,0	0,43	17900	22000	66	36	62	19
2-3	30,0	0,52	15300	15500	98	37	87	18,5
3-4	30,0	0,64	15300	15700	116	72	102	37

Обозначения:  $\varepsilon_y$  – упруго-мгновенные деформации в момент нагружения образцов на длительное обжатие;  
 $\varepsilon_{п}$  – конечные значения деформации ползучести;  
 $\varepsilon_{о,y}$  – обратимые упруго-мгновенные деформации;  
 $\varepsilon_{о,п}$  – обратимые деформации ползучести.

Таблица 6.4

Шифр образцов	$\mu_y$	$\varepsilon_1 \cdot 10^5$	$\varphi (t \rightarrow \infty)$	$\xi$	$\nu_y$	$C \cdot 10^{-4}$ , МПа <sup>-1</sup>
Естественные условия						
1-11	330	250	1,15	0,54	0,46	0,7
2-12	365	224	1,22	0,55	0,45	0,72
3-13	330	237	1,69	0,63	0,37	0,92
4-10	316	219	1,42	0,59	0,41	0,92
5-14	346	218	1,52	0,6	0,4	0,87
6-9	425	194	1,39	0,58	0,42	0,76
Водная среда						
1-1	815	130	0,54	0,35	0,65	0,3
2-3	510	166	0,38	0,27	0,73	0,24
3-4	543	180	0,62	0,38	0,62	0,38

Обозначения:  $\mu_y - E_0/R_{пр}$  – упругая характеристика;  
 $\varepsilon_1$  – предельная сжимаемость при уровне обжатия 0,9  $R_{пр}$ ;  
 $\varphi (t \rightarrow \infty) = \varepsilon_{п}/\varepsilon_y$  – величина ползучести;  
 $\xi = \varepsilon_{п}/\varepsilon_{\delta}$  – коэффициент ползучести;  
 $\nu_y = \varepsilon_y/\varepsilon_{\delta}$  – коэффициент упругости;  
 $C = \varepsilon_{п}/\sigma$  – мера ползучести;  
 $\varepsilon_{\delta} = \varepsilon_{п} + \varepsilon_y$  – полные деформации бетона;  
 $\sigma$  – напряжение обжатия бетона при загрузке образцов.

Из данных, приведенных в таблицах, видна фактическая степень обжатия рабочих призм, которую определяли по призмочной прочности образцов после их испытания на ползучесть.

Из анализа данных табл. 6.3 следует, что обжатие бетона в естественных условиях приводило к значительному повышению призмочной прочности при низких уровнях обжатия, практически оставаясь неизменной при уровне обжатия в пределах  $0,62...0,64R_{пр}$ . Модуль же упругости рабочих образцов в естественных условиях после разгрузки при всех уровнях обжатия показал снижение численных значений в пределах от 24 до 49 %. При этом большее снижение модуля соответствует более высокому уровню обжатия бетона.

Длительное обжатие бетона в условиях водной среды с последующей разгрузкой образцов практически не приводило к изменению призмочной прочности и модуля упругости. Лишь при наименьшем уровне обжатия, равном  $0,43R_{пр}$ , происходило увеличение модуля примерно на 23 %.

Обратимость деформаций керамзитобетона зависит также от интенсивности обжатия образцов и характера окружающей среды.

Различие в степени обратимости деформаций высыхающего и водонасыщаемого керамзитобетона объясняется деформационными особенностями цементного камня и заполнителя, находящихся в соответствующей среде. Сравнение приведенных данных с результатами других исследователей показывает, что степень обратимости мгновенных деформаций керамзитобетона намного выше, чем у тяжелого бетона [14, 15] и цементного раствора [16]. Повышенная обратимость деформаций керамзитобетона объясняется особенностями, на наш взгляд, упругопластических свойств керамзита.

Из анализа данных табл. 6.4 следует, что длительное обжатие и последующая разгрузка образцов в обеих средах приводит к повышению предельной сжимаемости керамзитобетона относительно контрольных образцов. Как мера ползучести, так и величина ползучести керамзитобетона зависят от окружающей среды, а численные значения этих величин возрастают с ростом интенсивности напряжений обжатия. Коэффициент упругости керамзитобетона больше, чем у тяжелых бетонов тех же марок.

При длительном действии нагрузки вследствие деформаций ползучести растворной части заполнитель получает дополнительную деформацию. Учитывая характер изменения модуля деформаций керамзита с ростом напряжений (рис. 4.10), его высокую упругость, а также способность его упругой работы в бетоне, эта деформация, упруго восстановленная после разгрузки образца, является дополнительным источником обратимости деформаций керамзитобетона. При этом восстановление упругой деформации керамзита приводит к растягивающим напряжениям в растворной части, претерпевшем незначительно восстановившиеся при разгрузке деформации ползучести.

Большим деформациям ползучести раствора соответствует большая дополнительная упругая деформация заполнителя, а, следовательно, и большее превышение упруго-мгновенных деформаций при разгрузке над упруго-мгновенными деформациями при загрузке. Однако, возникновение при этом растягивающих напряжений в растворной части приводит к снижению модуля деформаций керамзитобетона при повторном загрузке после длительного обжата, что было отмечено выше. При этом следует подчеркнуть, что зависимость модуля деформаций на кривой нагружения образцов независимо от условий окружающей среды при их длительном обжате имеет такую же закономерность, как это показано на рис. 6.4.

Таким образом, керамзитовый гравий в бетоне до уровня напряжений  $0,5R_{пр}$  может работать упруго без нарушений структуры. Повышение его концентрации приводит к повышению упругости бетона. Для улучшения качества керамзитобетона в этом направлении целесообразно повышать не только прочность заполнителя, но и степень насыщения его керамзитом, что позволяет сократить завышенные расходы цемента конструктивного керамзитобетона.

#### 6.4. Деформативность и прочность конструкционного термолитобетона

Проблема заполнителей для производства конструкционных бетонов для строительной практики Пензенской области стоит весьма остро, так как на территории области отсутствуют месторождения пород, пригодных для организации производства плотных (тяжелых) заполнителей. Существующее производство керамзитового гравия не удовлетворяет современным требованиям рыночной экономики из-за отсутствия глинистого сырья высокого качества. В этой связи весьма перспективным местным сырьем для производства искусственного пористого заполнителя для изготовления легких конструкционных бетонов является кремнистая порода (опока), запасы которой на территории области, по данным [17], велики.

Основные физико-механические свойства термолита из опоки, полученные нами, приведены выше в параграфе 4.7.

Для изучения деформационных и прочностных свойств конструкционного термолитобетона, а также для получения опытной партии преднапряженных пустотных и ребристых плит типа ПТК и ПНС в промышленных условиях была изготовлена опытная партия термолитового щебня на основе местной опоки Канаевского месторождения в объеме  $15 \text{ м}^3$ .

Обжиг опоки осуществляли на керамзитовой печи при температуре  $1070...1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Термолитовый заполнитель фракции  $5...20 \text{ мм}$  характеризовался следующими данными: объемная насыпная масса –  $770 \text{ кг/м}^3$ ; прочность заполнителя в стальном цилиндре диаметром  $150 \text{ мм}$  была  $8,0 \text{ МПа}$ ;



водопоглощение в воде составляло 30 % по массе за 24 часа и 24 % – за 1 минуту; ряд других характеристик заполнителя приведены в табл. 4.8.

Для изучения деформационных и прочностных свойств термолито-бетона были подобраны два состава бетона марки 200, аналогичных по удобоукладываемости бетонной смеси, для изготовления железобетонных конструкций типа ПТК и ПНС, т.е. соответственно с удобоукладываемостью 50...80 с и 4...6 см.

Для изготовления опытных образцов кубов и призм размером 10×10×10 см и 10×10×40 см использовали сульфатостойкий портланд-цемент марки 400 Вольского завода “Большевик”, сурский речной песок с модулем крупности  $M_{кр}=1,56$  и термолит опытной партии.

Состав бетона 1-й серии по уплотненной бетонной смеси с удобоукладываемостью 50...80 с составил

цемента – 366 кг/м<sup>3</sup>  
 песка – 733 кг/м<sup>3</sup>  
 термолита – 650 кг/м<sup>3</sup> (840 л/м<sup>3</sup>)  
 воды – 273 л (В/Ц=0,746),

а для бетона 2-й серии – с удобоукладываемостью 4...6 см составил

цемента – 400 кг/м<sup>3</sup>  
 песка – 640 кг/м<sup>3</sup>  
 термолита – 665 кг/м<sup>3</sup> (864 л/м<sup>3</sup>)  
 воды – 350 л (В/Ц=0,875).

Образцы формовали на виброплощадке со стандартными параметрами вибрации с использованием пригрузочной площадки 15 г·с/см<sup>2</sup>. Время уплотнения бетонной смеси 1-й серии составляло 100...120 с, а 2-й серии – 20...30 с. На каждом составе бетона было изготовлено 30 кубов и 20 призм. Отличительной особенностью легкобетонных смесей на термолите является достаточно быстрое ухудшение ее удобоукладываемости, что обусловлено высоким капиллярным потенциалом термолитового заполнителя. Отформованные образцы подвергали тепловлажностной обработке (ТВО) в лабораторной пропарочной камере по режиму 3+2+8+естественное остывание при температуре изотермии 80 °С.

После ТВО образцы хранили в обычных лабораторных условиях. В табл. 6.5 представлены осредненные значения кубиковой прочности и плотности бетона из испытания шести образцов-близнецов.

Т а б л и ц а 6.5

Состав бетона серии	Возраст бетона					
	После ТВО		28 суток		11 лет	
	$R_k$ , МПа	$\gamma_0$ , кг/м <sup>3</sup>	$R_k$ , МПа	$\gamma_0$ , кг/м <sup>3</sup>	$R_k$ , МПа	$\gamma_0$ , кг/м <sup>3</sup>
1	18,1	1990	23,6	1930	35,6	1895
2	18,1	1980	22,3	1920	28,5	1880

Как следует из данных табл. 6.5, кубиковая прочность пропаренного термолитобетона во времени существенно (на 28...50 %) возрастает, что находится в полном соответствии с данными, приведенными в работе [18].

Механические испытания образцов кубов и призм в возрасте 28 суток показали, что отношение призмной прочности к кубиковой было в пределах 0,75...0,8, что находится в пределах значений, характерных для легких бетонов на других видах пористых заполнителей.

Опытные данные по определению модуля упругости бетона на уровне обжаривания  $0,2...0,3R_{пр}$  показали, что значения величин модуля колебались от 13900 до 17800 МПа и, в среднем, были равны 15500 МПа для рассматриваемой марки бетона 200 при его объемной массе в естественном состоянии около  $1930 \text{ кг/м}^3$ . Сравнение значений модуля упругости термолитобетона марки 200 со значениями модуля упругости для легких бетонов по СНиП показало, что модули упругости бетона на основе термолитового заполнителя хорошо согласуются с нормируемыми значениями для легких бетонов типа керамзитобетонов. Характер изменения модуля деформации на кривой нагружения с ростом интенсивности напряжения аналогичен диаграммам для бетонов на плотных заполнителях. Обработка экспериментальных данных позволила установить зависимость между призмной прочностью и начальным модулем упругости ( $E_0$ ), которая имеет вид

$$R_{пр} = 0,0011E_0. \quad (6.1)$$

Изучением деформаций на призмах с пятиминутной выдержкой на каждом этапе нагружения установлено, что предельная сжимаемость термолитобетона на уровне обжаривания  $0,9...0,95R_{пр}$  находилась в пределах 1,65...2,8 мм/м. Предельная растяжимость по поперечным деформациям при этом была в пределах 0,37...0,83 мм/м. Коэффициент Пуассона, вычисленный по деформациям на уровне обжаривания  $0,2...0,3R_{пр}$ , оказался равным 0,13, что несколько ниже значения  $\nu$  для легких бетонов.

На рис. 6.5 показан характер механического поведения образцов термолитобетона при первичном нагружении и разгрузке. Из графика рис. 6.5 видно, что зависимость напряжение – деформация этих бетонов нелинейна и работа деформирования при разгрузке образцов не восстанавливается целиком (заштрихованная область на рис. 6.5), что свидетельствует о развитии пластических деформаций в структуре материала. При многократном нагружении до уровня обжаривания  $0,5...0,6 R_{пр}$  и последующей разгрузке, как показали опыты, упругость термолитобетона улучшается.

На рис. 6.6 приведены основные параметры механического поведения конструкционного термолитобетона с призмной прочностью в среднем 19 МПа в возрасте 28 суток при кратковременном нагружении до разрушения с пятиминутной выдержкой на каждом этапе нагружения.

Определение структурных и прочностных характеристик бетона проведено в соответствии с методическими рекомендациями [10].

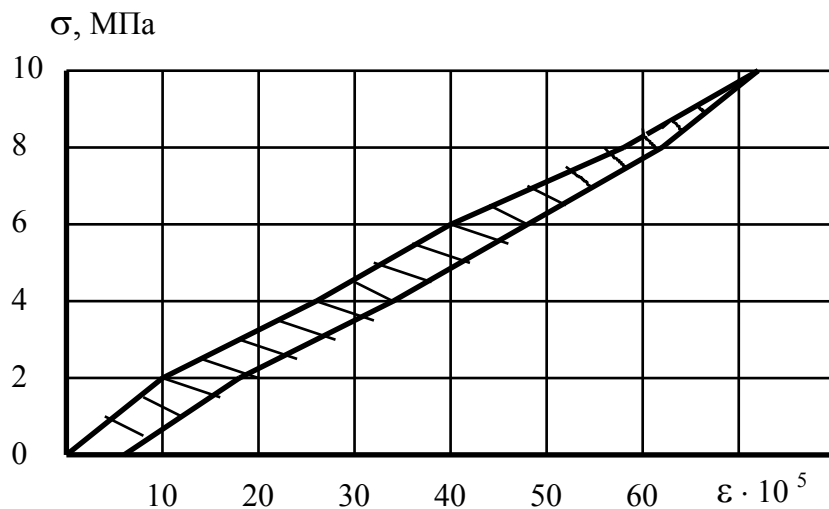


Рис. 6.5. Характерный вид диаграммы нагрузка-разгрузка термолитобетона

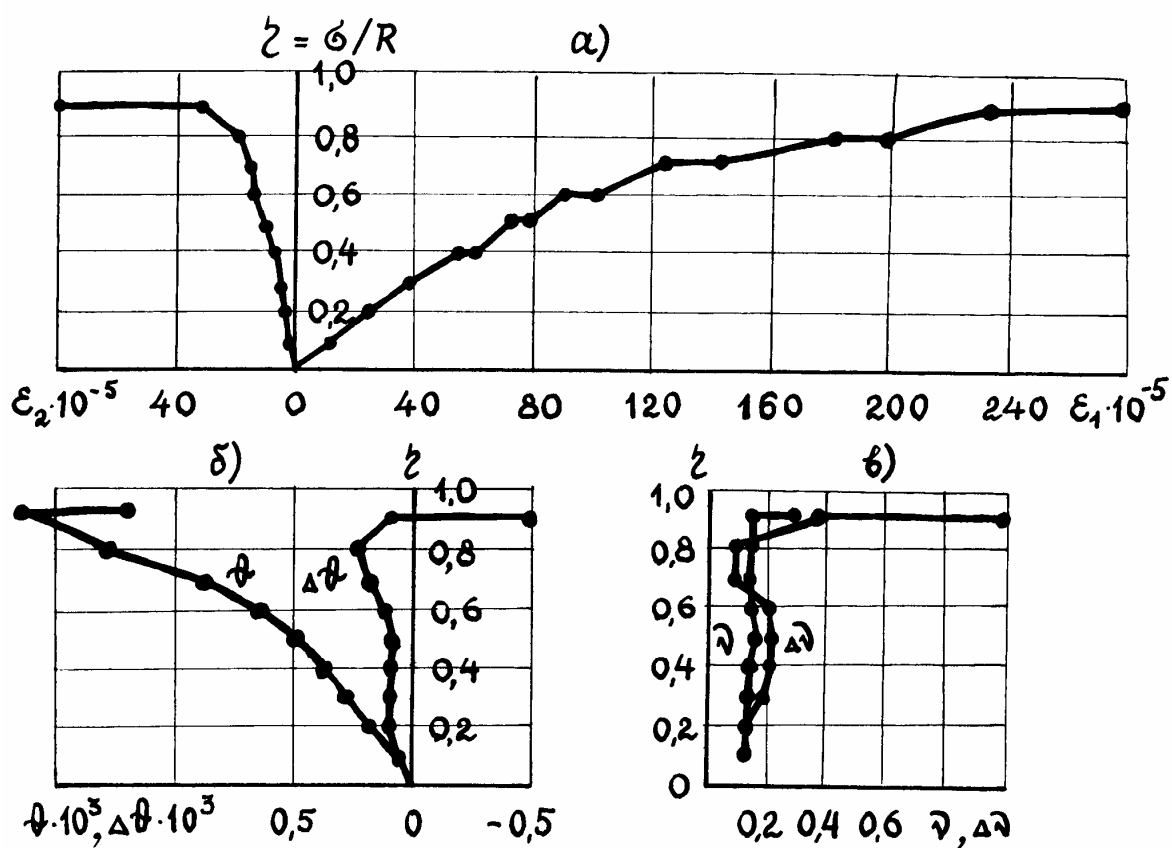


Рис. 6.6. Графики изменения относительных деформаций (а), относительного объема  $\theta$  или его приращений  $\Delta\theta$  (б), коэффициента Пуассона  $\nu$  или его приращений  $\Delta\nu$  (в) термолитобетона в зависимости от уровня нагружения

Из графиков рис. 6.6-а хорошо виден характер развития упруго-мгновенных и быстро натекающих деформаций ползучести как продольного сжатия, так и поперечного расширения образцов. Для оценки характера микротрещинообразования термолитобетона при осевом сжатии и, прежде всего, оценки границы прогрессирующего микротрещинообразования  $R_T^v$  построены графики рис. 6.6-б и 6.6-в. Параметрическую точку  $R_T^v$  определяли на основании графика объемного относительного изменения бетона при сжатии  $\theta = \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2$  с ростом нагрузки или графика изменения величины отношения приращения поперечных и приращения продольных деформаций на каждой ступени нагружения  $\Delta\varepsilon_2/\Delta\varepsilon_1$ .

Из графиков рис. 6.6-б и 6.6-в отчетливо видно, что вторая параметрическая точка  $R_T^v$  расположена на достаточно высоком уровне на кривой нагружения  $\sigma - \varepsilon$  термолитобетона, что характерно для структуры легких конструкционных бетонов на основе пористых заполнителей. Однако, характер диаграммы сжатия  $\sigma - \varepsilon$  термолитобетонов отличается большей выпуклостью в сторону оси напряжений по сравнению с подобными диаграммами легких бетонов типа керамзитобетонов, что, вероятно, обусловлено меньшими значениями модуля деформаций термолита по сравнению с керамзитом, а также малыми значениями коэффициента Пуассона термолита, который, как показали наши опыты, был в пределах 0,077...0,098 на уровне обжатия 0,2...0,3  $R_{пр}$  и 0,128...0,16 на уровне обжатия 0,9...0,95  $R_{пр}$ .

Термолитобетон показал меньшие значения коэффициента упругости и более пластичный характер разрушения призм при осевом сжатии по сравнению с образцами керамзитобетона. Более пластичный характер разрушения термолитобетонов следует считать их определенным преимуществом, так как пластичность материала на микроуровне при создании в его структуре напряженно-деформированного состояния, является важнейшим условием создания надежной конструкции для восприятия внешней нагрузки.

На основании проведенных исследований по изучению прочностных и деформационных свойств конструктивного термолитобетона нами впервые на Пензенском заводе “Стройдеталь” №1 были изготовлены опытные преднапряженные конструкции типа ПТК 59-12 и ПНС-12 на основе термолитобетона марки 200.

В возрасте бетона 28 суток после ТВО плиты испытывали на инвентарном стенде завода с целью определения прочности, жесткости и трещиностойкости. Испытание проведено согласно ГОСТ 8829-94 “Конструкции и изделия бетонные и железобетонные. Методы испытания нагружением и оценки прочности, жесткости и трещиностойкости” и рабочих чертежей, по которым данные плиты запроектированы.

Испытания показали, что предварительно напряженные плиты ПТК и ПНС на основе конструкционного термолитобетона по прочности, жесткости и трещиностойкости удовлетворяли требованиям ГОСТ 8829-94 и проекта.

В связи с тем, что термолитовый заполнитель обладает сильным капиллярным потенциалом по сравнению с керамзитовым гравием, было изучено влияние ряда технологических факторов, и процедуры приготовления легкобетонной смеси на прочность термолитобетона [19].

Для этого было изготовлено четырнадцать серий образцов-кубов размером 10×10×10 см из тех же исходных материалов, характеристика которых приведена выше. Расчетный расход цемента, термолита и речного песка на 1 м<sup>3</sup> бетона марки 200 во всех сериях был принят одинаковым и составлял соответственно в кг: 300; 615 и 750. Фактический расход материалов рассчитывали по уплотненной бетонной смеси. Формование образцов всех серий, кроме состава 13 и 14, осуществляли на лабораторной виброплощадке со стандартными параметрами вибрации с использованием пригрузки 0,004 МПа (40 г·с/см<sup>2</sup>). Все составы бетона через 18 часов после формования подвергали ТВО по режиму: 2+8+естественное остывание. Температура изотермии была 85...90 °С. Плотность и кубиковую прочность бетона при сжатии оценивали на образцах после пропарки и в возрасте 28 и 365 суток. В названные контрольные сроки испытывали по шесть образцов-близнецов в каждой серии.

Ниже изложены технологические особенности приготовления легкобетонных смесей и формования образцов сравниваемых серий, а в табл. 6.6 приведены осредненные численные значения показателей качества термолитобетона.

Т а б л и ц а 6.6

№ состава	В/Ц	Жесткость, с	$R_{сж}$ , МПа/ $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>		
			после ТВО	28 суток	365 суток
1	0,7	40	14,0/1940	19,3/1800	22,0/1800
2	0,67	60	13,6/1940	21,1/1790	24,0/1840
3	0,67	50	17,8/1900	21,5/1760	35,0/1850
4	0,676	80	24,5/2040	33,0/1870	35,0/1880
5	0,681	60	23,4/2070	31,8/1910	38,5/1920
6	0,571	50	21,7/2010	22,7/1800	23,5/1770
7	0,592	50	16,2/1920	22,6/1760	29,5/1760
8	0,59	80	31,1/2020	36,5/1900	42,0/1890
9	0,62	60	30,4/2020	40,8/1900	43,4/1890
10	0,662	50	28,3/2000	37,4/1900	39,5/1860
11	0,673	60	9,9/2060	14,3/1760	13,5/1830
12	0,673	60	7,1/1980	13,1/1730	10,0/1710
13	0,840	П-2	9,5/2070	18,0/1940	15,5/1860
14	0,788	П-2	10,7/2030	16,5/1890	19,5/1850

Состав 1. Расход материалов: Ц – 339; В – 237; Щ – 632 и П – 771. Процедура приготовления: сначала перемешали сухие компоненты, затем доливали в две стадии по 0,5 воду затворения.

Состав 2. Расход материалов: Ц – 341; В – 228; Щ – 635 и П – 775. Процедура – аналогично составу 1.

Состав 3. Расход материалов: Ц – 336; В – 225; Щ – 626 и П – 764. Процедура приготовления смеси и формования аналогична составу 1. Повторное вибрирование – через 10 мин в течение 15 с с пригрузом.

Состав 4. Расход материалов: Ц – 349; В – 236; Щ – 651 и П – 794. Процедура приготовления бетона аналогична составу 1. Повторное вибрирование – через 35 мин в течение 20 с с пригрузом.

Состав 5. Расход материалов: Ц – 354; В – 241; Щ – 660 и П – 805. Процедура – аналогично составу 1. Повторное вибрирование – через 25 мин в течение 20 с с пригрузом.

Состав 6. Расход материалов: Ц – 340; В – 194; Щ – 633 и П – 772 и СП С-3 в количестве 0,8% в сухом состоянии от массы цемента. Процедура: сухие компоненты перемешали с 0,5 объемом воды затворения, а затем долили вторую часть воды вместе со всей дозировкой суперпластификатора С-3. Последующая процедура аналогична составу 1.

Состав 7. Расход материалов: Ц – 334; В – 197; Щ – 622 и П – 758 и СП С-3 в количестве 0,8% от массы цемента. Процедура: сухие компоненты перемешали сразу со всем объемом воды затворения и добавкой С-3. Последующая процедура аналогична составу 1.

Состав 8. Расход материалов: Ц – 356; В – 210; Щ – 664 и П – 809 и СП С-3 в количестве 0,8% от массы цемента. Процедура аналогична составу 6.

Состав 9. Расход материалов: Ц – 347; В – 216; Щ – 647 и П – 789 и СП С-3 в количестве 0,8% от массы цемента. Процедура аналогична составу 6.

Состав 10. Расход материалов: Ц – 352; В – 233; Щ – 657 и П – 801 и СП С-3 в количестве 0,8% от массы цемента. Процедура аналогична составу 6. Дополнительно проведено повторное вибрирование через 25 мин после формования образцов в течение 15 с с пригрузом.

Состав 11. Расход материалов: Ц – 352; В – 237; Щ – 657 и П – 801. Процедура смешения компонентов: термолитовый щебень смешали с цементом и долили 0,5 объема воды затворения. Затем добавили мелкий заполнитель и вторую часть воды. Последующая процедура аналогична составу 1.

Состав 12. Расход материалов: Ц – 328; В – 221; Щ – 612 и П – 746. Процедура смешения: цемент затворяли 0,5 объемом воды и полученное цементное тесто смешивали с термолитовым щебнем. Затем добавляли мелкий заполнитель и остаток воды. Последующая процедура приготовления и формования аналогична составу 1.

Состав 13. Расход материалов: Ц – 353; В – 297; Щ – 659 и П – 803. Процедура приготовления бетонной смеси: цемент плюс вода затворения

при  $V/C=0,39$ . Затем термолитовый щебень помещали в воду на одну минуту. Водопоглощение по массе составило 24%. Насыщенный водой термолит смешивали с цементным тестом, а затем добавляли мелкий заполнитель. Бетонная смесь характеризовалась хорошей пластичностью и при формовании образцов уплотнение осуществляли ручным встряхиванием форм.

Состав 14. Расход материалов: Ц – 350; В – 276; Щ – 652 и П – 796. Процедура приготовления бетонной смеси и формование образцов как в составе 13, только насыщение термолита водой осуществляли 10 с и оно составляло по массе 21,4 %.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что значительный капиллярный потенциал термолита приводит к эффективному самовакуумированию легобетонной смеси и интенсивному отсосу воды из цементно-песчаной матрицы бетона, что вызывает образование по всему объему матричной фазы направленной сообщающейся капиллярной пористости, которая в затвердевшем цементном камне служит очагами дефектности его структуры, что выражается в значительном отличии прочности бетона сравниваемых серий.

Как следует из данных, приведенных в табл. 6.6, весьма эффективным технологическим приемом улучшения прочности термолитобетона является применение добавки суперпластификатора и повторного вибрирования. При этом наилучшие показатели прочности бетона получены из бетонных смесей с жесткостью 60...80 с.

Повторное вибрирование в оптимальные сроки позволяет разрушить направленную капиллярную пористость, улучшить однородность матричной фазы и уменьшить собственные внутренние напряжения в структуре цементного камня, возникающие в результате миграции воды в системе.

## 6.5. Зависимость параметров разрушения цементных композитов от их состава и структуры

Как известно, сопротивление разрушению является первой механической характеристикой, нашедшей применение за несколько десятилетий до открытия закона Гука и до начала измерения упругих и тем более пластических деформаций.

Вместе с тем, изучением процесса разрушения, а, следовательно, и развития трещин, интересовались мало вплоть до 30-х годов нашего столетия, так как полагали, что разрушение наступает довольно резко.

Однако, в последние годы микроскопическими и иными методами убедительно показано, что разрушение во многих случаях начинает развиваться задолго до достижения максимальной нагрузки.

Многие строительные конструкции рассчитывают на такие эксплуатационные нагрузки, которые достаточно велики, чтобы породить в них тре-

щины, особенно, когда имеются раковины или концентраторы напряжений. Это означает, что конструкция может иметь лишь ограниченную долговечность. Для обеспечения надежности конструкции необходимо предсказать, как быстро будут расти трещины, и как быстро будет уменьшаться остаточная прочность, что является предметом механики разрушения.

По мнению В.С. Ивановой [12], задача механики (теории) разрушения состоит не только в том, чтобы дать метод расчета детали на прочность при наличии развивающейся трещины, но и: 1) определить, какой материал и в каком структурном состоянии является оптимальным для заданных условий нагружения; 2) установить, какие наиболее информативные методы и критерии следует выбрать для определения сопротивления материала зарождению и распространению трещины; 3) определить требования к технологии изготовления изделия, при которой минимальна повреждаемость материала; 4) указать, как проектировать изделие с точки зрения наиболее благоприятного распределения напряжений у предполагаемых дефектов и концентраторов напряжений; 5) описать историю разрушения по фрактографическим параметрам.

В данной главе с позиций механики и физики разрушения рассматривается решение ряда перечисленных задач путем изучения связи состава, структуры и прочностных параметров разрушения цементных композитов с использованием новых методов исследования, позволяющих установить наиболее информативные критерии для определения сопротивления материала зарождению и распространению трещины разрушения.

#### 6.5.1. Влияние вида природных песков на параметры разрушения цементных композитов

Оценка прочностных свойств цементных композитов, составы которых представлены в подразд. 3.6, с позиций механики разрушения по методике ГОСТ 29167-91 позволила получить новые характеристики поведения цементных композитов под нагрузкой и расширить представления о влиянии состава, формы и рельефа поверхности дисперсной фазы на параметры разрушения композита. Полученные результаты согласуются с многочисленными исследованиями композиционных материалов, в которых предсказано теоретически и показано экспериментально влияние дисперсной фазы на модуль упругости, характеристики трещиностойкости и размер зарождающихся технологических трещин, предопределяющих реальную прочность композиционных материалов.

В наших опытах были определены, прежде всего, численные значения силовых,  $K_c^*$ , и энергетических,  $G_{Ic}$ , параметров разрушения образцов в функции рассматриваемых факторов мелкого заполнителя.



На рис. 6.7 приведены полученные в наших опытах графические зависимости критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_c^*$  на трех видах кварцевого песка в функции объемного содержания заполнителя.

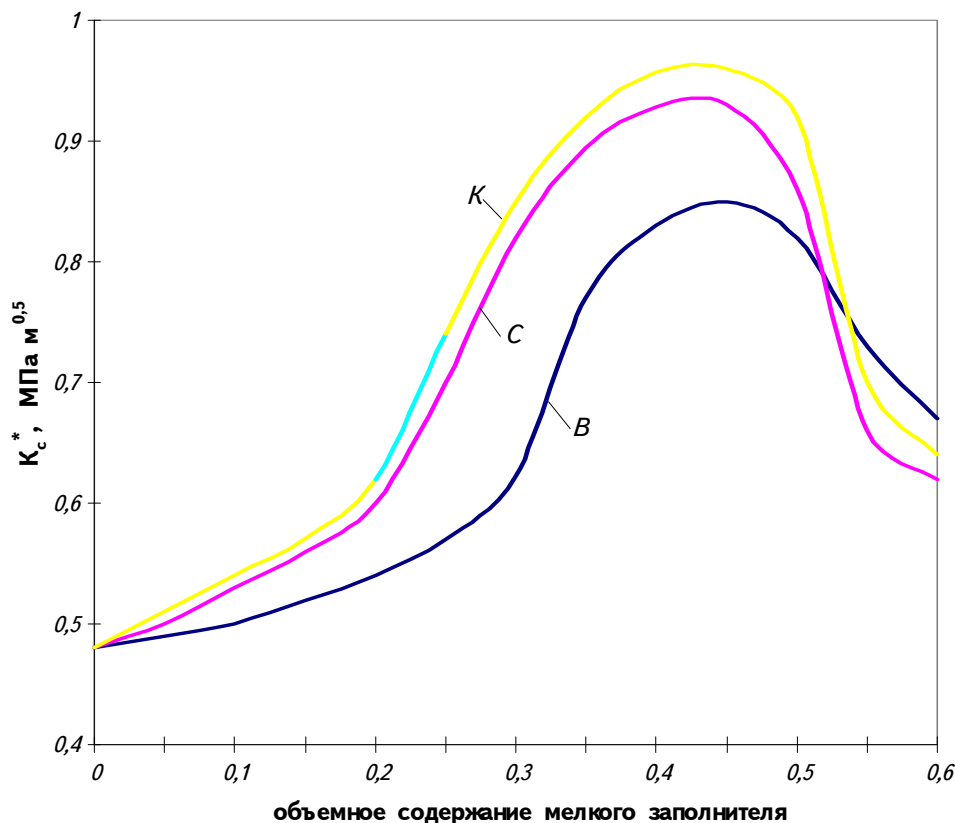


Рис. 6.7. Зависимость условного критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_c^*$  от объемного содержания и вида мелкого заполнителя: С – сурский песок; К – константиновский песок; В – вольский песок

Из анализа графических зависимостей рис. 6.7 следует отметить, что функция  $K_c^*(r)$  имеет экстремальные значения при абсолютном объемном содержании дисперсной фазы в структуре цементного композита в диапазоне 40...50 %. Расположение кривых по вертикали относительно друг друга на рис. 6.7 отражает влияние дисперсности, формы и рельефа поверхности дисперсной фазы на численные значения коэффициента  $K_c^*$ . Из графиков рис. 6.7 отчетливо видно, что менее окатанный кварцевый песок константиновского карьера имеет существенные преимущества как дисперсная фаза цементного композита перед сравниваемыми песками при формировании важнейшего параметра прочности – параметра трещиностойкости  $K_c^*$ , характеризующего сопротивление материала разрушению.

Так как в последнее время создаются предпосылки для расчета конструкций с применением методов механики разрушения, нами сделана

попытка пронормировать значения условного критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_c^*$  для мелкозернистого бетона на основе природных кварцевых песков.

На рис. 6.8 приведены значения коэффициента  $K_c^*$ , прочности на растяжение при изгибе  $R_{\text{ри}}$  и уровня расположения второй параметрической точки  $R_T^v$  в зависимости от Ц:П отношения на трех разновидностях природных кварцевых песков. При увеличении соотношения Ц:П до 1:1,5, что соответствует объемному содержанию мелкого заполнителя в пределах 45...48 %, величины  $K_c^*$  и  $R_{\text{ри}}$  возрастают, а затем начинают снижаться. Уровень расположения точки  $R_T^v$  на кривой нагружения опытных образцов уменьшается с увеличением содержания мелкого заполнителя.

Из графических зависимостей рис. 6.8 можно сделать вывод о тесном корреляционном характере изменения  $K_c^*$  и  $R_{\text{ри}}$  во всем диапазоне содержания заполнителя и об определенной зависимости между  $K_c^*$  и  $R_T^v$  при содержании заполнителя более 45...48%, что примерно соответствует соотношению Ц : П по массе 1 : 1,5 и более. В общем виде, зависимости между  $K_c^*$  и  $R_{\text{ри}}$  ( $R_T^v$ ) можно записать в виде:

$$K_c^* = m_1 \cdot R_{\text{ри}} \quad \text{и} \quad (6.2)$$

$$K_c^* = m_2 \cdot R_T^v, \quad (6.3)$$

причем  $m_1$  и  $m_2$  в зависимости от содержания мелкого заполнителя принимаются по табл. 6.7.

Т а б л и ц а 6.7

Серия образцов	Ц:П	$K_c^*$ , МПа · м <sup>0,5</sup>	$R_{\text{ри}}$ , МПа	$R_T^v$	$m_1$	$m_2$
ЦРВ-1	1:1	0,825	7,94	0,92	0,104	0,90
ЦРВ-1,5	1:1,5	0,85	8,21	0,89	0,104	0,96
ЦРВ-2	1:2	0,8	7,64	0,77	0,105	1,04
ЦРВ-3	1:3	0,7	6,36	0,73	0,110	0,96
ЦРС-1	1:1	0,9	9,11	0,96	0,099	0,94
ЦРС-1,5	1:1,5	0,92	9,21	0,93	0,100	0,99
ЦРС-2	1:2	0,875	8,63	0,90	0,101	0,97
ЦРС-3	1:3	0,675	5,89	0,78	0,115	0,86
ЦРК-1	1:1	0,945	9,95	0,96	0,095	0,98
ЦРК-1,5	1:1,5	0,95	9,68	0,93	0,098	1,02
ЦРК-2	1:2	0,925	9,56	0,91	0,097	1,02
ЦРК-3	1:3	0,72	6,03	0,87	0,116	0,80

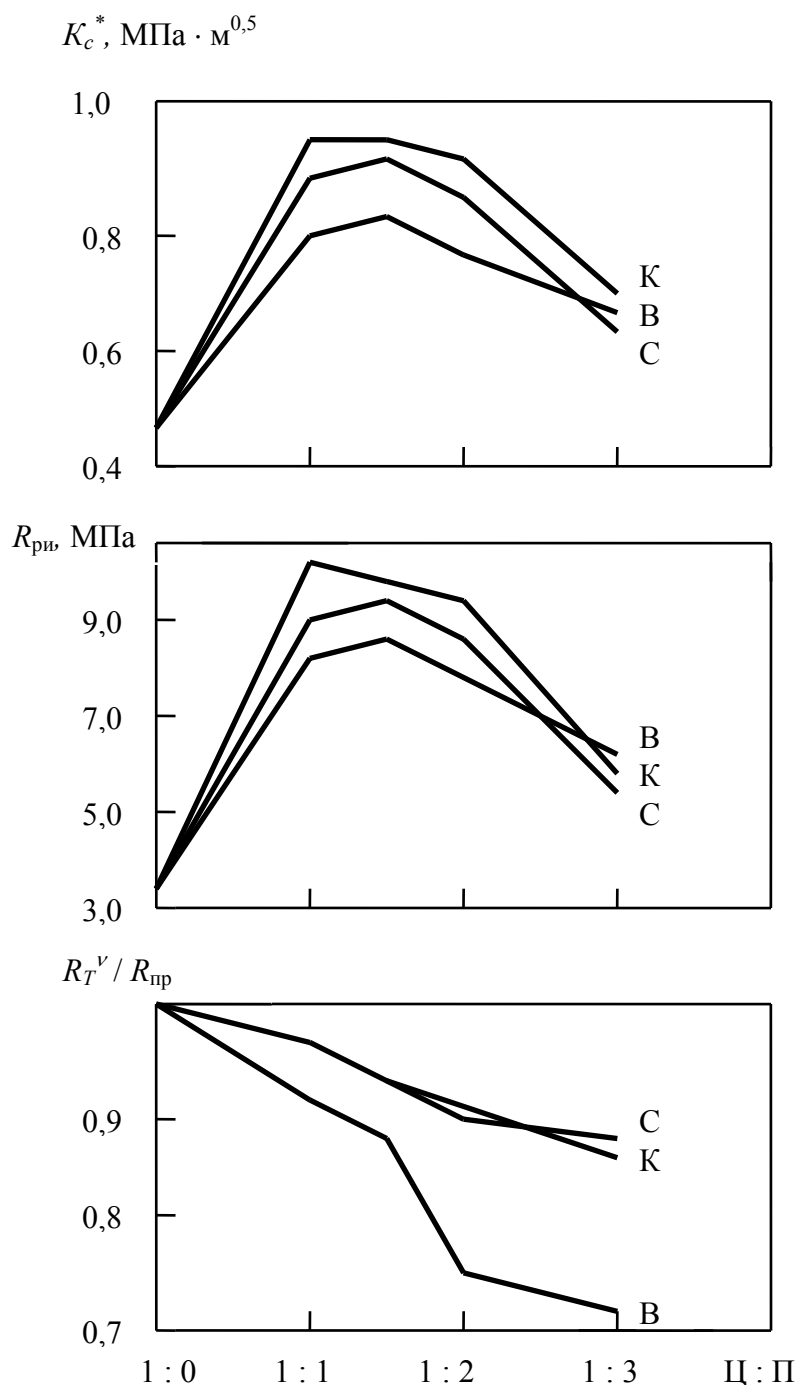


Рис. 6.8\* Зависимость критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_c^*$ , прочности на растяжение при изгибе  $R_{пр}$  и уровня расположения параметрической точки  $R_T^V/R_{пр}$  от Ц:П отношения на трех разновидностях кварцевого песка:  
 С – сурский песок; К – константиновский песок; В – вольский песок

Таким образом, предлагается замкнутая система нормирования значений условного критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_c^*$  для мелкозернистого бетона. Если известны значения предела прочности на растяжение при изгибе и уровень расположения параметрической

точки  $R_T^v$ , то значения  $K_c^*$  следует устанавливать при помощи коэффициентов  $m_1$  и  $m_2$  (см. табл. 6.7).

### 6.5.2. Параметры разрушения мелкозернистых бетонов на плотных и пористых заполнителях

Исследования проводили на мелкозернистом бетоне с использованием следующих заполнителей: керамзита, термолита на основе местных опок, известняка, мраморной крошки и гранита. Фракция зерен всех заполнителей была 5...10 мм, которую получали в результате дробления на лабораторной дробилке более крупных зерен как пористых, так и плотных заполнителей. В качестве мелкого заполнителя использовали сурский речной кварцевый песок с модулем крупности  $M_k$ , равным 1,57. Во всех составах бетона был принят одинаковый расход крупного заполнителя, который составлял 850 л на метр кубический бетонной смеси, и одинаковый расход цемента. В табл. 6.8 приведен фактический расход цемента, полученный расчетным путем по свежееуплотненной бетонной смеси.

Бетон одинаковой удобоукладываемости изготавливали на основе сульфатостойкого портландцемента марки 400. Большая водопотребность пористых заполнителей приводила к заметному увеличению В/Ц отношения затворения бетонной смеси на основе керамзита и термолита.

Были изготовлены опытные образцы типа I по ГОСТ 29167-91 с искусственным надрезом, получаемым в процессе формования образцов. Уплотнение бетонной смеси при формовании образцов осуществляли на лабораторной виброплощадке со стандартными параметрами вибрации. После формования и взвешивания формы размещали в гидравлическую ванну на 24 часа, а затем образцы в формах помещали в лабораторную пропарочную камеру, в которой бетон подвергали термовлажностной обработке. Температура изотермии в течение 7 часов составляла 90 °С. Остывание образцов осуществляли в отключенной камере до следующего дня. Затем образцы распалубливали и хранили в лаборатории в нормальных условиях.

Механические испытания образцов типа I проводили в возрасте 28 суток при неравновесных условиях с использованием метода АЭ.

Основные характеристики состава, механических свойств, удельных расходов цемента на единицу  $K_c^*$  и  $R_{сж}$ , удельной энергии АЭ и параметров разрушения бетонов приведены в табл. 6.8.

Как следует из данных, приведенных в табл. 6.8, вид заполнителя при прочих равных условиях оказывает заметное влияние на численное значение условного критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_c^*$ , количественной характеристикой этого влияния может служить удельный расход вяжущего вещества на единицу коэффициента  $K_c^*$ . На основе анализа данных табл. 6.8 следует отметить, что вид плотного запол-

нителя может оказывать неодинаковое влияние на удельный расход вяжущего вещества на единицу  $K_c^*$  и  $R_{сж}$ , что подтверждает наш вывод в подразд. 4.6 об учете обобщенного коэффициента качества заполнителя при проектировании состава бетона конструкционного назначения с повышенной вязкостью разрушения.

Т а б л и ц а 6.8

Показатели	Бетон на основе				
	термолита	керамзита	известняка	гранита	мрамора
Насыпная плотность заполнителя, кг/м <sup>3</sup>	880	640	1380	1450	1550
Расход цемента, кг/м <sup>3</sup>	345	361	396	396	364
Расход заполнителя, л/м <sup>3</sup>	850	850	850	850	850
В/Ц	0,75	0,626	0,53	0,53	0,53
Плотность бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>	1990	1880	2410	2510	2480
Плотность бетона после пропарки, кг/м <sup>3</sup>	1950	1820	2320	2450	2420
$R_{сж}$ , МПа	30,2	26,2	46,0	47,3	45,2
кг Ц / 1МПа $R_{сж}$	11,4	13,8	8,6	8,4	8,05
$R_{ри}$ , МПа	3,80	3,34	4,37	4,65	4,12
$K_c^*$ , МПа · м <sup>0,5</sup>	0,374	0,330	0,429	0,457	0,404
кг Ц / 1МПа · м <sup>0,5</sup> $K_c^*$	922	1094	923	866	901
$\mathcal{E}_{\Delta\mathcal{E}}$ , В <sup>2</sup> /см <sup>2</sup>	0,127	0,292	0,060	0,239	0,111

### 6.5.3. Влияние химических добавок на структуру и параметры разрушения мелкозернистых бетонов

В настоящее время наиболее важные результаты от применения пластифицирующих добавок в технологии цементного бетона получают, в основном, посредством улучшения реологических свойств бетонных смесей и повышения прочности бетона.

Однако, из практики известно, что с увеличением прочности бетона повышается его чувствительность к трещинам, т.е. снижается надежность бетона. Это противоречивое явление приобретает особую актуальность в связи с использованием в технологии бетонов эффективных химических добавок и внедрением, на этой основе, в строительство бетонов и конструкций повышенной прочности, позволяющих существенно снижать материалоемкость и повышать эффективность строительства.

По современным воззрениям, рассмотренным в главе 1, повышение прочности бетона в результате применения пластифицирующих добавок обусловлено не только сокращением расхода воды в бетонной смеси, а, следовательно, и сокращением объема пор в цементном камне, но и диспергированием агрегированных частиц цемента, изменением электрических явлений на межфазных границах цементных частиц и условий протекания процесса гидратации и образования надмолекулярных струк-

тур цементного камня. Все эти известные данные, однако, не раскрывают влияния химических добавок на характер разрушения бетонов повышенной прочности. При изучении трещиностойкости наибольший интерес представляют условия, при которых микротрещины, пустоты и неоднородности структуры бетона начинают расти и распространяться как макроскопические трещины. Выявление характера разрушения бетона важно по двум причинам: во-первых, оно необходимо при проектировании и изготовлении изделий и конструкций на его основе; во-вторых, дает возможность определить параметры материала, характеризующие его трещиностойкость (вязкость разрушения). Как отмечает [20], эти параметры необходимо знать, если нужно получать материалы с повышенной трещиностойкостью.

Нами исследованы и представлены результаты изучения влияния добавок СП С-3, ПДО-М и УПМД на формирование реальной микроструктуры и трещиностойкость высокопрочного бетона. Эффективность действия названных добавок проверяли на одних и тех же заполнителях, а, именно, известняковом щебне фракции 5...10 мм и речном кварцевом песке с модулем крупности  $M_k$ , равным 1,57. В качестве вяжущего вещества использовали бездобавочный сульфатостойкий портландцемент марки 400.

Влияние СП С-3 на микроструктуру и качество фазовых контактов цементного камня контролировали в течение 420 суток с помощью прибора ИКВТ-2. Причем, для того, чтобы подчеркнуть и выявить влияние роли матричного материала на трещиностойкость бетона, был принят высокий расход цемента на кубический метр бетона – 620 кг.

На рис. 6.9 представлены зависимости коэффициента внутреннего трения  $K_{ВТ}$  от состава и возраста бетона. Бетон после тепловлажностной обработки образцов хранили в обычных лабораторных условиях.

Анализ графических зависимостей рис. 6.9 показывает, что введение добавки СП С-3 в количестве 1% от массы цемента с водой затворения оказывает существенное влияние не только на абсолютные значения величин  $K_{ВТ}$ , но и на кинетику изменения внутреннего трения бетона по мере завершения процесса гидратации. В целом, введение в бетонную смесь добавки С-3 приводит к увеличению внутреннего трения бетона пропорционально уменьшению В/Ц в бетонной смеси (кривая 3 рис. 6.9).

Экспериментальные данные рис. 6.9 характеризуют кинетику изменения коэффициента внутреннего трения образцов сравниваемых серий бетона, а также расчетные графические зависимости. Регрессионный анализ экспериментальных данных показывает, что наиболее оптимальная зависимость имеет следующий вид:

$$K_{ВТ} = a + b\tau + \frac{c}{\tau^2}, \quad (6.4)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – эмпирические коэффициенты;  $\tau$  – время наблюдений.

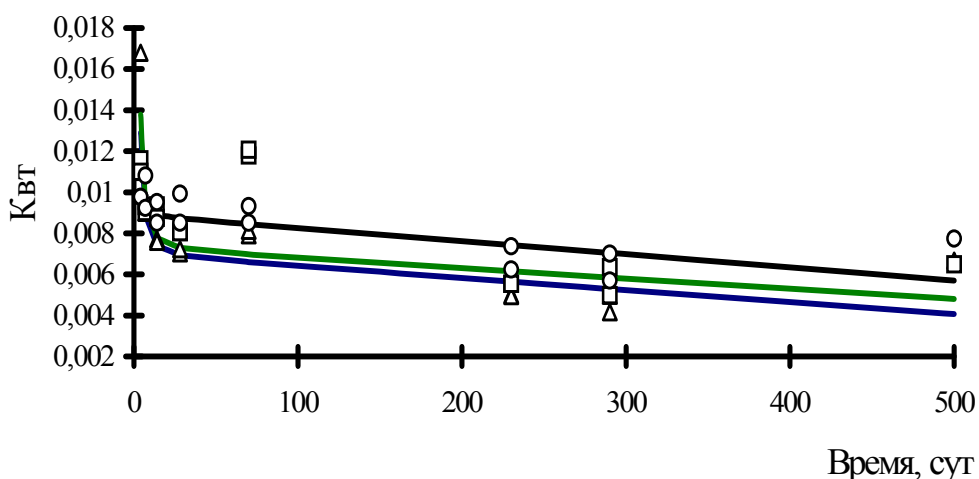


Рис. 6.9. Зависимость коэффициента внутреннего трения от состава и возраста бетона:

- 1 – контрольный состав 1:1:1,52 В/Ц=0,306;
- 2 – состав 1:1:1,52 СП С-3 1% В/Ц=0,306;
- 3 – состав 1:1:1,52 СП С-3 1% В/Ц=0,242

Значения эмпирических коэффициентов приведены в табл. 6.9.

Т а б л и ц а 6.9

Состав бетона	Значения эмпирических коэффициентов		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Состав №1	0,006989	$-5,86 \cdot 10^{-6}$	0,0949
Состав №2	0,0073	$-5 \cdot 10^{-6}$	0,104
Состав №3	0,008894	$-6,4 \cdot 10^{-6}$	0,0183

Анализ экспериментальных данных и расположение теоретических кривых на рис. 6.9 свидетельствуют о том, что адсорбция молекул СП С-3 на цементных частицах как в составе бетона серии 2, так и серии 3 приводит к ухудшению, т.е. численному увеличению значения внутреннего трения, что обусловлено ухудшением условий возникновения контактов срастания продуктов гидратации цементного камня. В то же время применение СП С-3 приводит к более тщательному диспергированию агрегированных частиц цемента и более равномерному распределению воды затворения на вскрытых физико-химическим диспергированием поверхностях ультрадисперсных частиц, в результате чего большее количество воды испытывает молекулярное притяжение со стороны поверхности твердого тела.

В табл. 6.10 приведены характеристики бетонной смеси, механические свойства и параметры разрушения  $K_c^*$  бетонов сравниваемых составов в возрасте 420 суток.

Таким образом, из экспериментальных результатов, приведенных на рис. 6.9 и в табл. 6.10, следует, что применение добавки СП С-3, с одной стороны, приводит к улучшению механических характеристик бетона, а с другой – к увеличению его внутреннего трения, что способствует повы-

шению вязкости разрушения. Для объяснения этих противоположных эффектов действия СП С-3 на рассматриваемые свойства бетона следует исходить из представлений о том, что прочность цементного камня и бетона на его основе есть функция пористости, характера надмолекулярной структуры, прочности контактов в тоберморитовом геле, свойств адгезионных контактов, структурного фактора, морфологии гидратных новообразований [21] и характера кластерообразования в многоуровневой композитной структуре бетона [22], а внутреннее трение есть функция, прежде всего, прочности и плотности фазовых контактов в матричной дисперсионной среде композита.

Т а б л и ц а 6.10

Характеристики	Состав бетона		
	1 – контр.	2	3
Жесткость бетонной смеси, с	70...80	3...5	30...35
В/Ц	0,306	0,306	0,242
$R_{сж}$ , МПа	63,9	76,1	88,4
$R_{ри}$ , МПа	6,3	7,9	8,3
$E_{д}$ , МПа	37770	40250	41800
$K_c^*$ , МПа · м <sup>0,5</sup>	1,20	1,63	1,72

На рис. 6.10 приведены зависимости суммарной энергии акустической эмиссии опытных образцов от интенсивности напряжений [23]. Из анализа графических зависимостей рис. 6.10 видно, что каждому этапу напряжения соответствует определенное акустическое излучение. По характерному наклону графических зависимостей энерговыделения АЭ и приращению энергии АЭ при одноступенчатой выдержке на ступенях нагружения можно так же, как и на кривой нагружения цементного камня, выделить четыре стадии эмиссионной активности бетона.

В зависимости от состава бетона стадиям АЭ соответствуют уровни напряжения: первой –  $0,1...0,2 R_{ри}$ ; второй – от  $0,1...0,2$  до  $0,8...0,9 R_{ри}$ ; третьей – от  $0,8...0,9$  до  $0,95...0,97 R_{ри}$  и четвертой, критической, – выше  $0,95...0,97 R_{ри}$ .

Приведенные графические зависимости энерговыделения АЭ дают наглядное представление о зарождении и росте дефектов структуры. Увеличение числа акустических импульсов энергии АЭ на первых двух стадиях носит случайный характер и вызвано развитием отдельных дефектов, размер которых не является критическим для опытного образца. Переход от второй к третьей стадии акустической активности характеризует наиболее важную смену закономерности наблюдаемого параметра АЭ. Эти узловые участки на кривой энерговыделения АЭ характеризуют переход от стабильного роста дефекта к нестабильному (с позиций синергетики, эти узловые участки соответствуют точкам бифуркации, при достижении которых происходит смена микромеханизма разрушения,



скачкообразно изменяются свойства в вершине дефекта, обусловленные самоорганизацией процесса), когда ускоренный рост дефекта протекает еще вязким образом. Четвертая, закритическая, стадия АЭ характеризуется критической плотностью деформаций, являющейся константой материала и связанной с прочностью межатомной связи, отражает хрупкое катастрофическое разрушение образца. Таким образом, смена закономерности энергоснабжения АЭ на кривой нагружения является важным прогностическим признаком разрушения.

$$\Sigma \mathcal{E}_{\text{АЭ}}, \text{В}^2$$

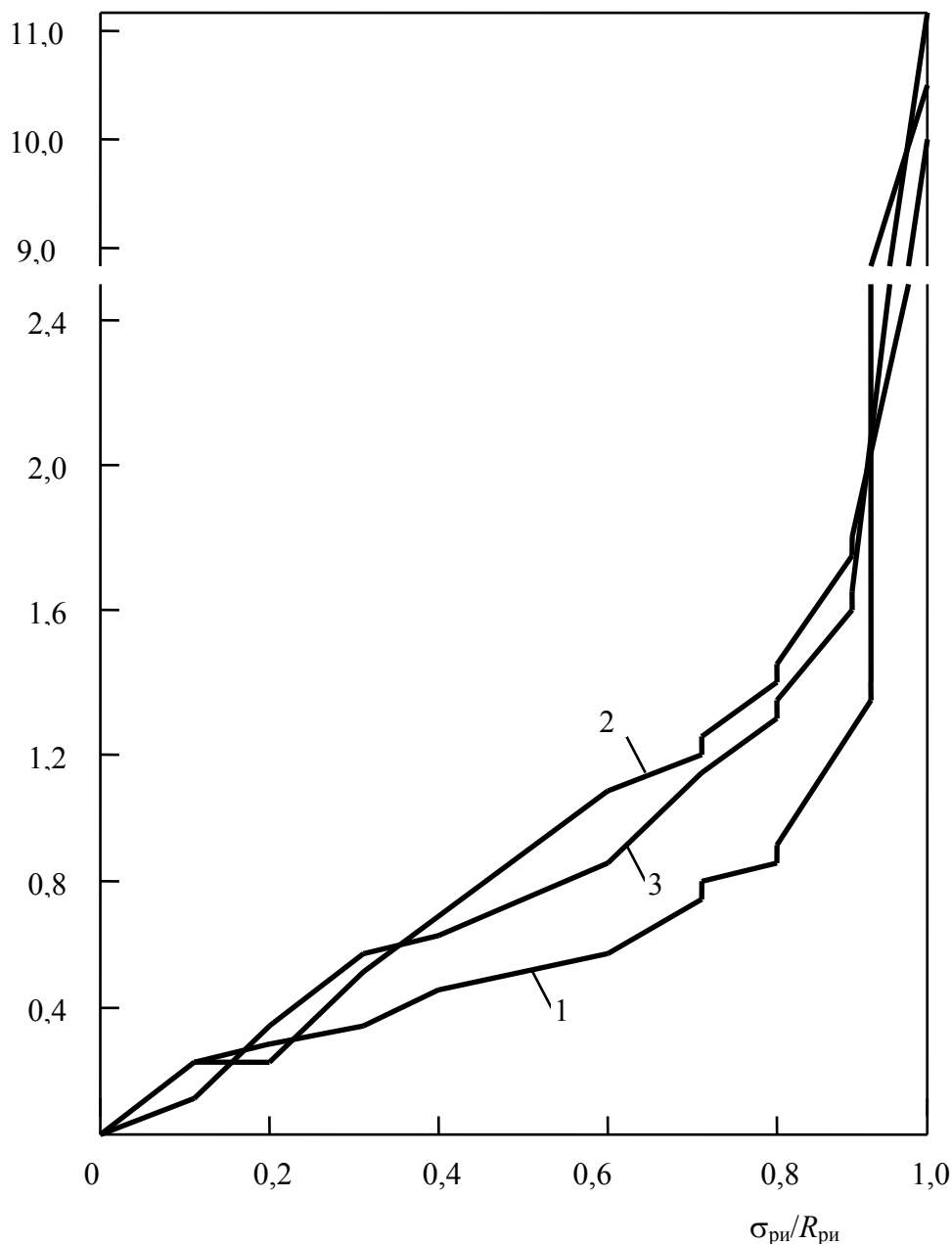


Рис. 6.10. Зависимость энергии акустической эмиссии  $\mathcal{E}_{\text{АЭ}}$  от нагрузки при трехточечном изгибе для бетона в возрасте 420 суток:

- 1 – контрольный состав 1:1:1,52 В/Ц=0,306;
- 2 – состав 1:1:1,52 СП С-3 1% В/Ц=0,306;
- 3 – состав 1:1:1,52 СП С-3 1% В/Ц=0,242

Анализ плотности энергии АЭ показывает, что большая плотность соответствует более прочным бетонам. Это положение отмечалось и другими исследователями. Отмеченная взаимосвязь между характеристикой энерговыделения АЭ и параметрами разрушения отражает сущность физических процессов, происходящих при деформировании и разрушении бетонов.

В работах [24, 25] подчеркивается, что энергия разрушения складывается из затрат на образование свободной поверхности, изменение кинетической и потенциальной энергии области, окружающей вершину развивающегося дефекта, а плотность потока энергии АЭ отражает все особенности поля вокруг вершины трещины, зависит от констант материала, является мерой затрат на развитие разрушения.

С учетом этих положений, графические зависимости энерговыделения (рис. 6.10) свидетельствуют о более вязком (трещиностойком) характере разрушения бетонов с добавкой СП С-3, что находится в полном соответствии с численными значениями силового критерия трещиностойкости  $K_c^*$ , приведенными в табл. 6.9, критическое значение которого дает количественную характеристику сопротивления материала разрушению.

Таким образом, исследования показали, что применение добавки СП С-3 является эффективным физико-химическим методом воздействия на формирование тонкой структуры цементного камня, определяющей внутреннее трение, прочность и параметры разрушения бетона на его основе. По экспериментальной акустической ветви энерговыделения представляется возможным прогнозировать предразрушающее состояние, судить о степени хрупкости и осуществлять рецептурно-технологическую оптимизацию структуры КСМ. Используемый в исследовании подход к оценке влияния добавки СП С-3 на трещиностойкость с помощью методов внутреннего трения и акустической эмиссии открывает новые экспериментальные возможности совершенствования композитной структуры бетона.

На рис. 6.11 и 6.12 представлены результаты исследования по изучению влияния на прочностные свойства и параметры разрушения бетона ускоряюще-противоморозной добавки (УПМД), разработанной отраслевой научно-исследовательской лабораторией Пензенского ИСИ на основе отработанных солевых растворов (отходов производства) при производстве ацетоуксусного эфира (АУЭ), ацетилацетона и нитрохлоракридина Московского завода "Акрихин". Химический состав добавки УПМД на основе смеси трех солевых отходов представлен в табл. 6.11.

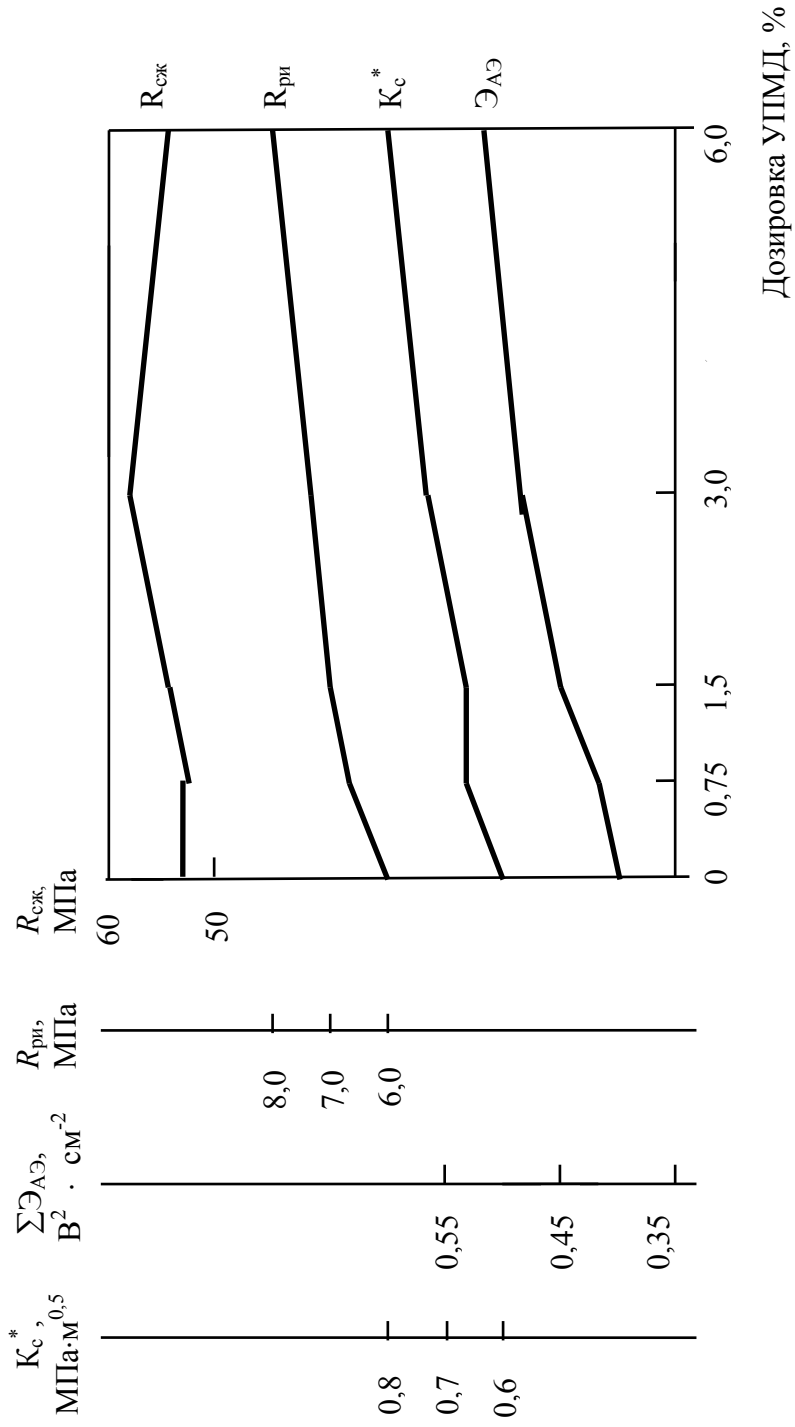


Рис. 6.11. Влияние добавки УПМД на прочностные свойства и энергию АЭ бетона в возрасте 575 суток

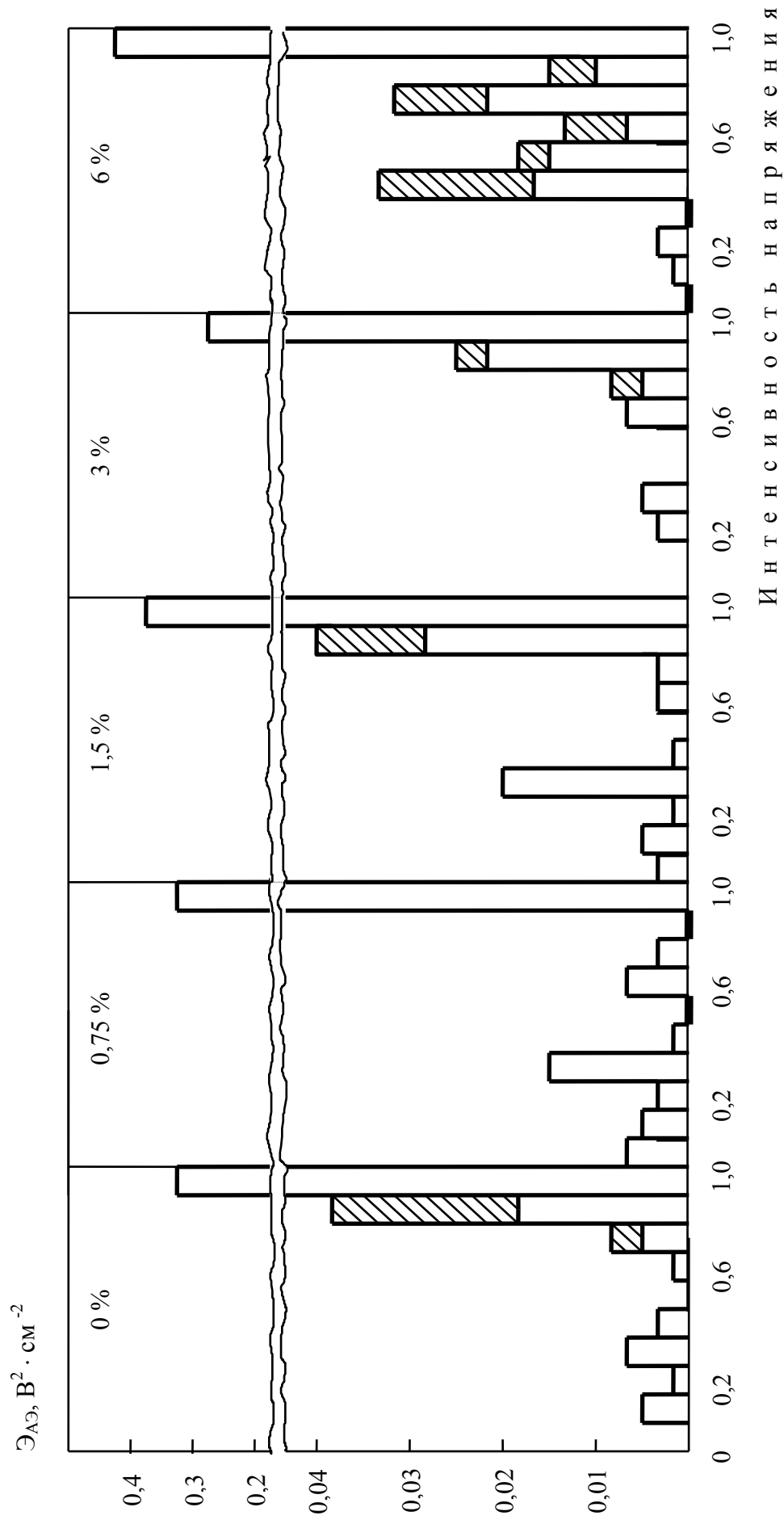


Рис. 6.12. Амплитудно-энергетическое распределение импульсов АЭ бетона с добавкой УПМД в возрасте 575 суток:  
 АЭ при поэтапном нагружении опытного образца;  
 АЭ при выдержке образца на каждом этапе нагружения

Т а б л и ц а 6.11

Наименование показателей	Ед. измерения	Значение показателей
Плотность	г/см <sup>3</sup>	1,15...1,20
pH		7,0...8,5
XПК <sub>бихр</sub>	г/л	80...120
Сухой остаток	г/л	250...350
Прок. остаток	-“-	200...300
Хлориды	-“-	140...180
Нитриты, нитраты	-“-	6...8
АУЭ	-“-	10...25
Ацетилацетон	-“-	20...30
Этилацетат	-“-	10...20
CH <sub>3</sub> COONa	-“-	15...40
Этиловый спирт	-“-	15...25

При изготовлении образцов бетона с добавкой УПМД был принят расход цемента 400 кг/м<sup>3</sup> бетона. Было изготовлено 5 составов бетона. Один состав – контрольный, без добавки, и четыре – с добавкой в количестве 0,75; 1,5; 3,0 и 6,0% от массы цемента соответственно. Во всех составах В/Ц отношение было одинаковым и составляло 53 %. Добавка УПМД оказывала незначительный пластифицирующий эффект на бетонную смесь.

После формования образцов с трещиной типа I формы помещали в холодильник, где они находились в течение 28 суток при температуре +2 °С. В возрасте 28 суток образцы распалубливали и хранили в обычных лабораторных условиях, а в возрасте 575 суток проводили механические испытания образцов при неравновесных условиях по ГОСТ 29167-91 с использованием метода АЭ.

Как следует из данных рис. 6.11, увеличение дозировки добавки УПМД в исследуемом диапазоне приводило в зрелом возрасте бетона (575 сут) к повышению прочности бетона на растяжение при изгибе,  $R_{ри}$ , примерно на 32%, коэффициента интенсивности напряжений,  $K_c^*$ , – на 29 %, плотности энергии АЭ,  $\Delta_{АЭ}$ , – на 34%, тогда как прочность на осевое сжатие практически увеличивалась незначительно.

АЭР импульсов АЭ, представленное на рис. 6.12, свидетельствует о том, что введение добавки УПМД, особенно в количестве 6 %, способствует появлению импульсов АЭ на этапах выдержки, что, в свою очередь, говорит о возникновении пластических деформаций в структуре материала, изменяющих в конечном итоге характер разрушения образцов. Таким образом, применение добавки УПМД позволяет также в определенной мере управлять структурообразованием цементного камня и изменять значения параметров его разрушения. На основании работы [26], добавка УПМД способствует образованию хорошо закристаллизованных структур.

С целью определения оптимального структурного состояния материала для заданных условий работы был спланирован эксперимент [27]. В качестве варьируемых факторов были приняты: расход цемента, расход химической добавки ПДО-М, температура и продолжительность изотермической выдержки.

Для изготовления опытных образцов бетона типа I использовали: старооскольский портландцемент М500 бездобавочный с нормальной густотой 26%, минералогический состав в % – С<sub>3</sub>С – 62, С<sub>2</sub>С – 18, С<sub>3</sub>А – 7, С<sub>4</sub>АФ – 12, начало схватывания 3 часа 10 мин, конец схватывания 4 часа 50 мин; известняковый щебень с максимальной крупностью до 10 мм; речной сурский песок с  $M_{кр}=1,57$  и добавку ПДО-М [28] – ускоряюще-пластифицирующую на основе последрожжевых отходов (ПДО), модифицированную сульфатом натрия – побочным продуктом производства аскорбиновой кислоты в ОНИЛ утилизации Пензенского ИСИ [29].

Количество серий образцов определялось матрицей планирования эксперимента и составляло 25 серий по шесть образцов-близнецов в каждой серии. Механические испытания образцов проводили в возрасте бетона 90 сут. Нагружение образцов производили ступенями в 0,1 ожидаемой прочности на изгиб. На каждой ступени нагружения образцы выдерживали до прекращения АЭ, как правило, в течение 1 мин. Скорость движения подвижного захвата во всех опытах была одинаковой и составляла  $166 \cdot 10^{-7}$  м/с. При достижении уровня напряжения, при котором фиксировался по параметрам АЭ переход от устойчивой стадии разрушения к неустойчивой скорость движения подвижного захвата снижали на 3...4 порядка с тем, чтобы по АЭ проконтролировать движение макротрещины разрушения. Для механических испытаний образцов использовали разрывную машину FM-1000.

Анализ энерговыделения АЭ на кривой нагружения опытных образцов позволяет достаточно четко фиксировать влияние варьируемых факторов на параметры АЭ. Обработка экспериментальных данных на ЭВМ позволила получить ряд математических моделей. В частности, ниже приведены зависимости критического напряжения  $\sigma_{nc}$ , условного критического коэффициента интенсивности напряжения  $K_c^*$ , эффективной энергии импульсов АЭ  $\sum \mathcal{E}_{АЭ}$  и критерия хрупкости  $\chi_F^c$  бетона от варьируемых факторов:

$$\sigma_{nc} = 28,5 - 0,0161Ц + 0,842Д - 0,937\tau - 0,596t + 4,32 \cdot 10^{-5}Ц^2 - 0,307Д^2 + 0,0726\tau^2 + 0,00433t^2, \quad (6.5)$$

$$K_c^* = 2,78 - 0,00155Ц + 0,0835Д - 0,0903\tau - 0,0583t + 4,21 \cdot 10^{-6}Ц^2 - 0,0308Д^2 + 0,00701\tau^2 + 4,21 \cdot 10^{-4}t^2, \quad (6.6)$$

$$\sum \mathcal{E}_{\text{АЭ}} = 12,2 + 0,0922\text{Ц} + 5,00\text{Д} + 4,99\tau - 1,29t - 1,15 \cdot 10^{-4}\text{Ц}^2 - 2,03\text{Д}^2 - (6.7) \\ - 0,394\tau^2 - 0,0087t^2,$$

$$\chi_F^c = -10,2812 + 0,02398\text{Ц} + 0,80148\text{Д} + 1,35078\tau + 0,08569t - (6.8) \\ - 0,000029\text{Ц}^2 - 0,41089\text{Д}^2 - 0,11056\tau^2 - 0,00063t^2.$$

Полученные математические модели позволяют дать количественную и качественную оценку влияния каждого изучаемого фактора в отдельности и их совокупности на рассматриваемые свойства бетона.

Таким образом, проведенные исследования на бетонах показали, что использование метода акустической эмиссии в механике разрушения, основанного на связи между параметрами источников АЭ и характеристиками порождаемых ими сигналов, дает возможность не только изучить закономерности процесса разрушения, т.е. физику процесса, но и возможность воздействовать на сам процесс разрушения через оптимизацию структурного состояния материала для заданных условий работы. Нам представляется, что без развития физических (кинетических) представлений о процессе разрушения многоуровневой структуры цементных композитов затруднено применение чисто механических критериев, так как объективные реальные дефекты структуры конструкционных КСМ могут медленно подрастать, переходя в критическое состояние под нагрузкой, что приводит к необходимости определения физического смысла параметров механических критериев разрушения (критических напряжений, коэффициента интенсивности напряжений, раскрытия трещины и др.).

## Глава 7. ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ (ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ) КОНСТРУКЦИОННЫХ БЕТОНОВ ПРИ РАВНОВЕСНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ

Несмотря на большое число исследований деформативности конструкционного бетона, изучены далеко не все закономерности его деформаций. Они сложны, так как сложны явления, которые их сопровождают, как это было показано и нами в предыдущей главе.

Профессор А.А. Гвоздев в одной из своих работ [1] отмечает “из-за недостаточности наших знаний законов деформирования бетона трудно бывает предвидеть с желаемой полнотой поведение конструкций под влиянием воздействий, существенно отличающихся от однократного простого нагружения...”.

Возросшие современные требования к расчету конструкций с учетом надежности и долговечности определяют необходимость расширения и качественного совершенствования экспериментальных данных о деформационных свойствах и параметрах разрушения конструкционного бетона.

Как известно, в процессе механических испытаний образцов бетона, когда задано не зависящее от свойств материала возрастание внешней силы на испытательной машине, постепенно накапливающей неконтролируемое избыточное количество упругой энергии, при максимальных напряжениях деформирование образца заканчивается его полным динамическим разрушением в момент, приблизительно соответствующий условному пределу прочности материала. В результате выявляется только часть полной диаграммы деформирования, которая не отражает в полной мере физические процессы, протекающие в материале при механических испытаниях [2].

Диаграмма деформирования бетона с нисходящим участком имеет важное значение в теоретическом и практическом отношении. По таким диаграммам кроме прочностных характеристик материала можно определить комплекс силовых и энергетических параметров разрушения [3]. Эти диаграммы весьма информативны при анализе распределения напряжений по сечению элементов конструкций, при оценке несущей способности и трещиностойкости бетона.

ГОСТ 29167-91 рекомендует для получения полностью равновесных диаграмм деформирования (ПРДД), корректно отображающих реальные физические процессы накопления повреждений в материале при механических испытаниях, стандартные испытательные машины, оборудованные дополнительным перераспределяющим устройством (рис. 7.1) типа “кольцо”.

При равновесных испытаниях образцы типа I (рис. 3.5) нагружают непрерывно до их разделения на части с фиксацией полной диаграммы состояния материала  $F - V$  (рис. 7.2, кривая OTCDE). При неравновесных



испытаниях – фиксируют нагрузку  $F_c^*$ , соответствующую динамическому началу движения магистральной трещины. По результатам равновесных испытаний образцов полную диаграмму состояния трансформируют в расчетную и производят дополнительные построения (рис. 7.2).

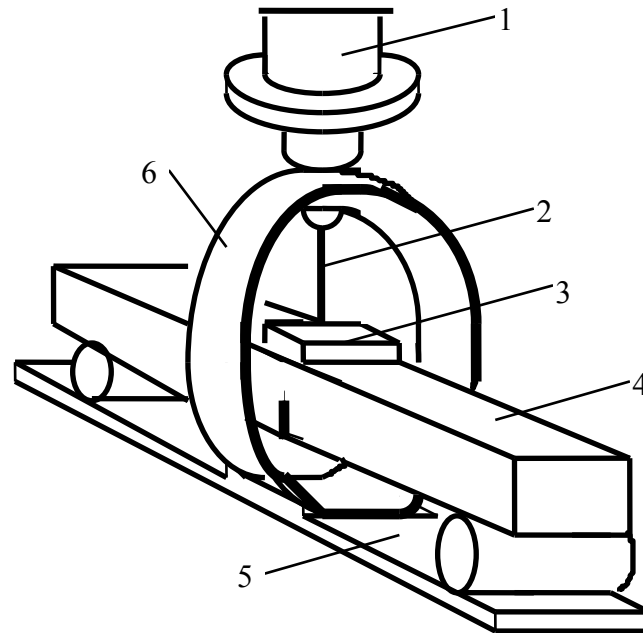


Рис. 7.1. Схема дополнительного перераспределяющего устройства к стандартному прессу:  
 1 – нагружающий элемент пресса; 2 – пуансон; 3 – распределительная балочка;  
 4 – образец; 5 – основание; 6 – упругое стальное кольцо

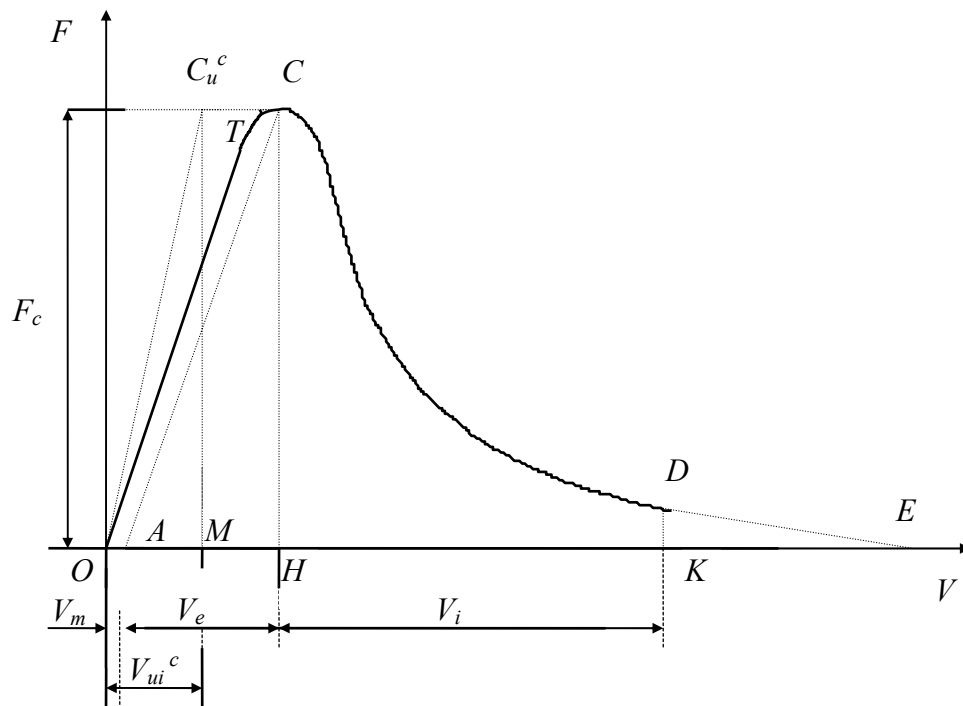


Рис. 7.2. Диаграмма состояния материала  $F - V$

Расчетным путем или планиметрированием определяют энергозатраты на отдельные этапы деформирования и разрушения образца, а именно:  $W_m$ ,  $W_e$ ,  $W_l$ ,  $W_{ui}^c$ ,  $W_{ce}$ , численно равные, соответственно, площадям фигур  $OTCA$ ,  $ACH$ ,  $HCDK$ ,  $OC_u^cM$  на рис. 7.2 и  $OTC'X'O$  на рис. 7.3.

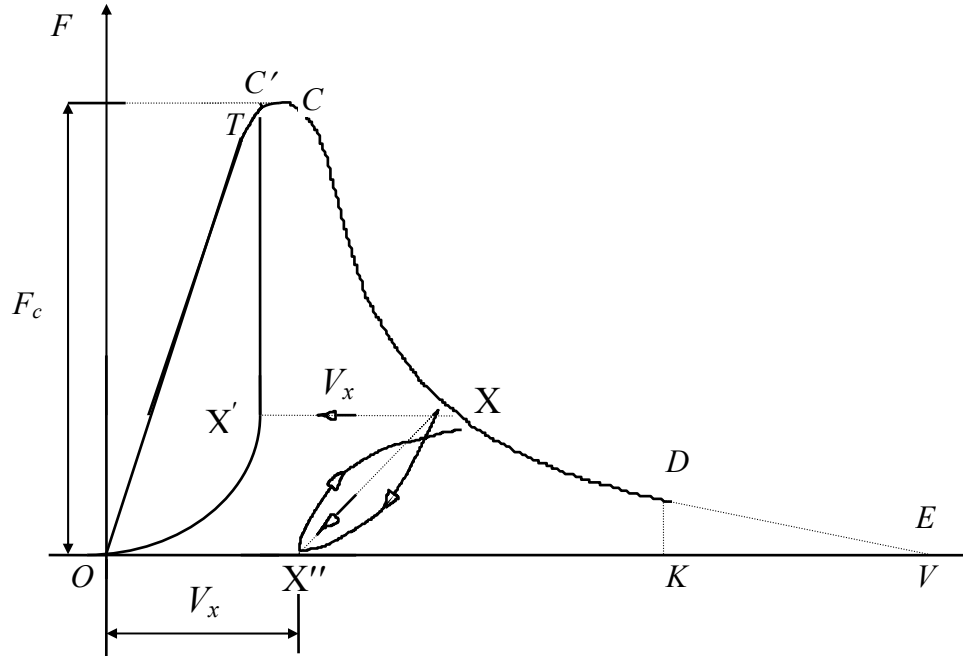


Рис. 7.3 Диаграмма состояния материала  $F - V$

Расчетным путем определяют значения силовых и энергетических характеристик трещиностойкости по зависимостям:

$$G_i = (W_m + W_e) / (t \cdot (b - a_0 - a_{0t})); \quad (7.1)$$

$$G_F = (W_e + W_l) / (t \cdot (b - a_0 - a_{0t})); \quad (7.2)$$

$$G_{ce} = W_{ce} / (t \cdot (b - a_0 - a_{0t})); \quad (7.3)$$

$$J_i = (W_m + W_e - W_{ui}^c) / (t \cdot (b - a_0 - a_{0t})); \quad (7.4)$$

$$K_i = \sqrt{G_i \cdot E_b}; \quad (7.5)$$

$$K_c = \sqrt{G_{ce} \cdot E_b}; \quad (7.6)$$

$$\chi_F^c = (G_i \cdot E_b) / R_{bt}^2, \quad (7.7)$$

где  $E_b$  – модуль упругости материала;  $R_{bt}$  – прочность на осевое растяжение;  $G_i$  – удельные энергозатраты на статическое разрушение до момента начала движения магистральной трещины;  $G_F$  – удельные эффек-

тивные энергозатраты на статическое разрушение;  $G_{ce}$  – полные удельные упругие энергозатраты на статическое деформирование образцов до деления на части;  $J_i$  – статический джей-интеграл;  $K_i$  – статический критический коэффициент интенсивности напряжений;  $K_c$  – критический коэффициент интенсивности напряжений при максимальной нагрузке;  $\chi_F^c$  – критерий хрупкости;  $W_m$  – энергозатраты на процессы развития и слияния микротрещин до формирования магистральной трещины статического разрушения;  $W_e$  – энергозатраты на упругое деформирование до начала движения магистральной трещины статического разрушения;  $W_l$  – энергозатраты на локальное статическое деформирование в зоне магистральной трещины;  $W_{ce}$  – полные упругие энергозатраты на статическое деформирование до деления на части;  $W_{ii}^c$  – расчетные энергозатраты на упругое деформирование сплошного образца.

Для сопоставления и анализа разрушения бетона по полностью равновесным диаграммам деформирования с применением метода АЭ в наших опытах были использованы легкие конструкционные бетоны зрелого возраста (керамзитобетон – 18 лет и термолитобетон – 11 лет), тяжелые и особо тяжелые бетоны. Столь значительный возраст легких бетонов, принятый в исследованиях, обусловлен нашей многолетней программой по изучению изменения прочностных и деформационных свойств легких конструкционных бетонов на искусственных пористых заполнителях во времени, сведения по которым в специальной литературе практически отсутствуют.

### 7.1. Анализ разрушения керамзитобетона по полностью равновесным диаграммам деформирования

Для исследования процесса разрушения бетона по ПРДД был использован керамзитобетон со средней кубиковой прочностью 32,5 МПа, определенной на половинках призм, полученных после равновесных механических испытаний образцов типа I размером 10×10×40 см. Возраст бетона составлял 18 лет. Состав бетона на основе Никольского керамзита, условия его формования и твердения приведены в параграфе 6.1. После ТВО образцы бетона в течение указанного периода времени находились в обычных лабораторных условиях.

При равновесных механических испытаниях (РМИ) на одних и тех же образцах по ПРДД кроме силовых и энергетических механических критериев разрушения мы одновременно определяли поле деформаций по фронту предполагаемого движения магистральной трещины с помощью тензометрии и интенсивность и энергию импульсов АЭ с помощью метода АЭ.

Для оценки поля деформаций при вершине искусственного надреза, глубина которого составляла 40 мм, и по фронту предполагаемого движения трещины по всей высоте на двух противоположных гранях образца-призмы на расстоянии примерно 18...19 мм друг от друга приклеивали по четыре тензодатчика с базой 50 мм (расположение тензодатчиков показано на схеме испытания образца, размещенной на поле рис. 7.4).

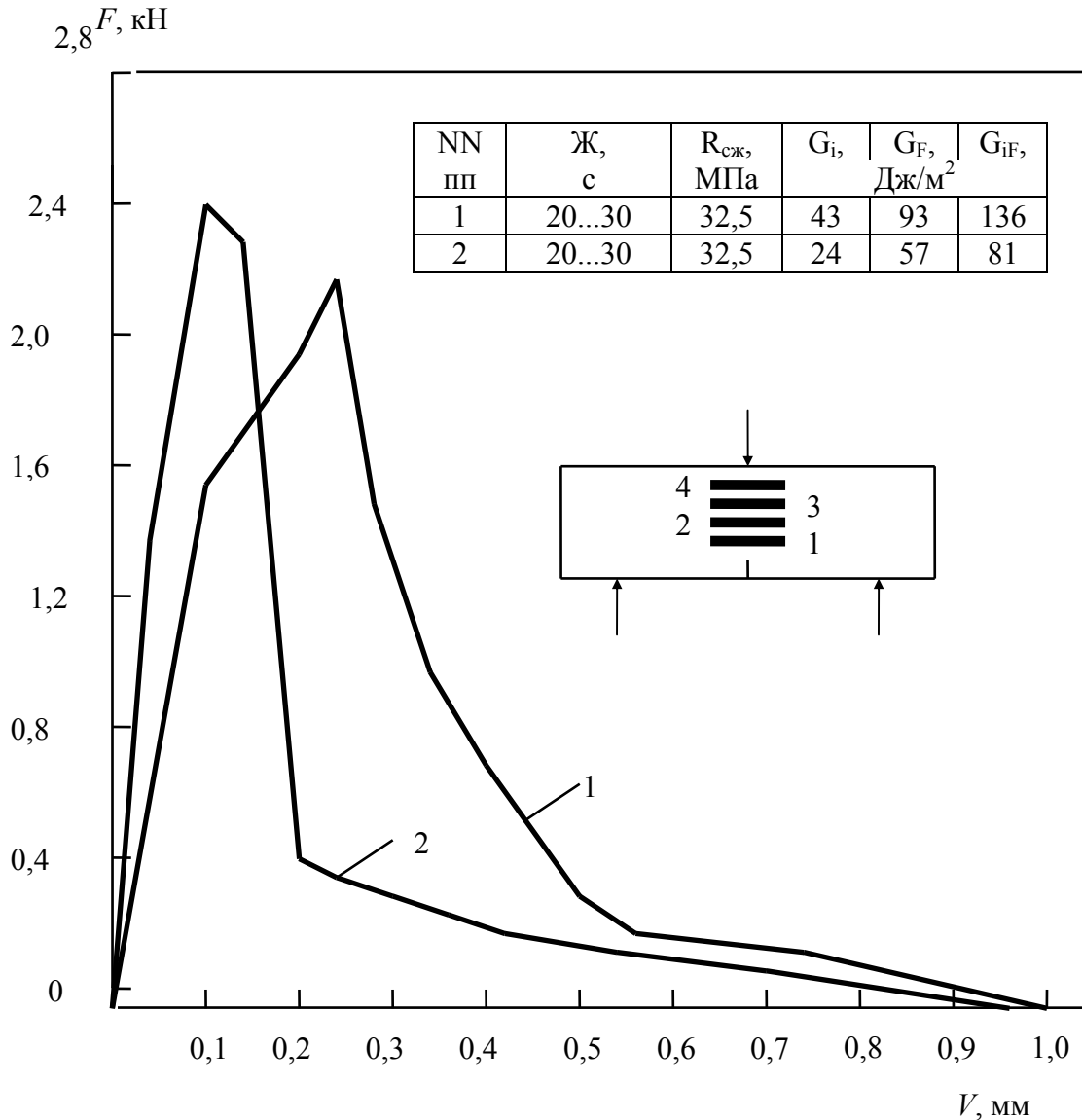


Рис. 7.4 Полностью равновесные диаграммы деформирования конструкционного керамзитобетона в возрасте 18 лет

Акустическую эмиссию образцов при РМИ в реальном масштабе времени контролировали также в полосе частотного диапазона 50...150 кГц. Регистрацию параметров АЭ вели в цифровой форме. Для обеспечения хорошего акустического контакта преобразователь АЭ с помощью банджа из специальной резины прижимали с постоянным усилием к торцовой поверхности призмы через тонкий слой петролатумной смазки.

Скорость нагружения в процессе испытания составляла  $8...25 \cdot 10^{-7}$  м/с. Нагружение образцов контролировали по прогибу ступенями по 0,01 мм до нагрузки  $F_c$ , соответствующей статическому началу движения магистральной трещины, а затем по 0,05 мм – до полного спадания нагрузки до нуля.

На рис. 7.4...7.7 приведены результаты, полученные в опытах на конструкционном керамзитобетоне. ПРДД на рис. 7.4 характеризуют диапазон разброса значений из испытания 6 образцов-близнецов. Площадь ПРДД, получаемая в координатах «сила  $F$  – прогиб  $V$ » с учетом поправки  $F_s$ , соответствующей массе образца и дополнительного оборудования, представляет полную работу разрушения

$$A_c = \int_{V_0}^{V_{\max}} F \cdot dV . \quad (7.8)$$

Отношение  $A_c$  к площади поверхности разрушения  $S$  является полной удельной энергией разрушения

$$G_{iF} = A_c / S , \quad (7.9)$$

включающей не только термодинамическую величину поверхностной энергии в условиях идеально хрупкого отрыва, но и диссипацию энергии вследствие микропластических деформаций в вершине трещины разрушения при ее продвижении.

Сравнение диаграмм деформирования №1 и №2 (рис. 7.4) показывает, что нагрузка, соответствующая статическому началу движения магистральной трещины, составляла, соответственно, 2,28 и 2,47 кН, при этом прогиб образцов, соответственно, составлял 0,25 и 0,11 мм, а максимальная деформация в вершине надреза (тензодатчик №1) – соответственно, 2,38 и 1,68 мм/м. Принимая место расположения тензодатчиков №1 за место расположения устья магистральной трещины разрушения, по значениям предельной растяжимости этих тензодатчиков можно определить максимальное раскрытие трещины разрушения в ее устье, которое составляло, соответственно, 119 и 84 мкм.

По результатам равновесных испытаний образцов полную диаграмму их состояния трансформировали в расчетную, и расчетным путем определяли энергозатраты на отдельные этапы деформирования, а затем по формулам (7.1) и (7.2) находили энергетические характеристики трещиностойкости, которые приведены в табличной форме на поле рис. 7.4 для ПРДД №1 и №2.

На рис. 7.5 и 7.6 приведены графики, характеризующие поле деформаций в сечении нетто образцов соответственно для ПРДД №1 и №2.

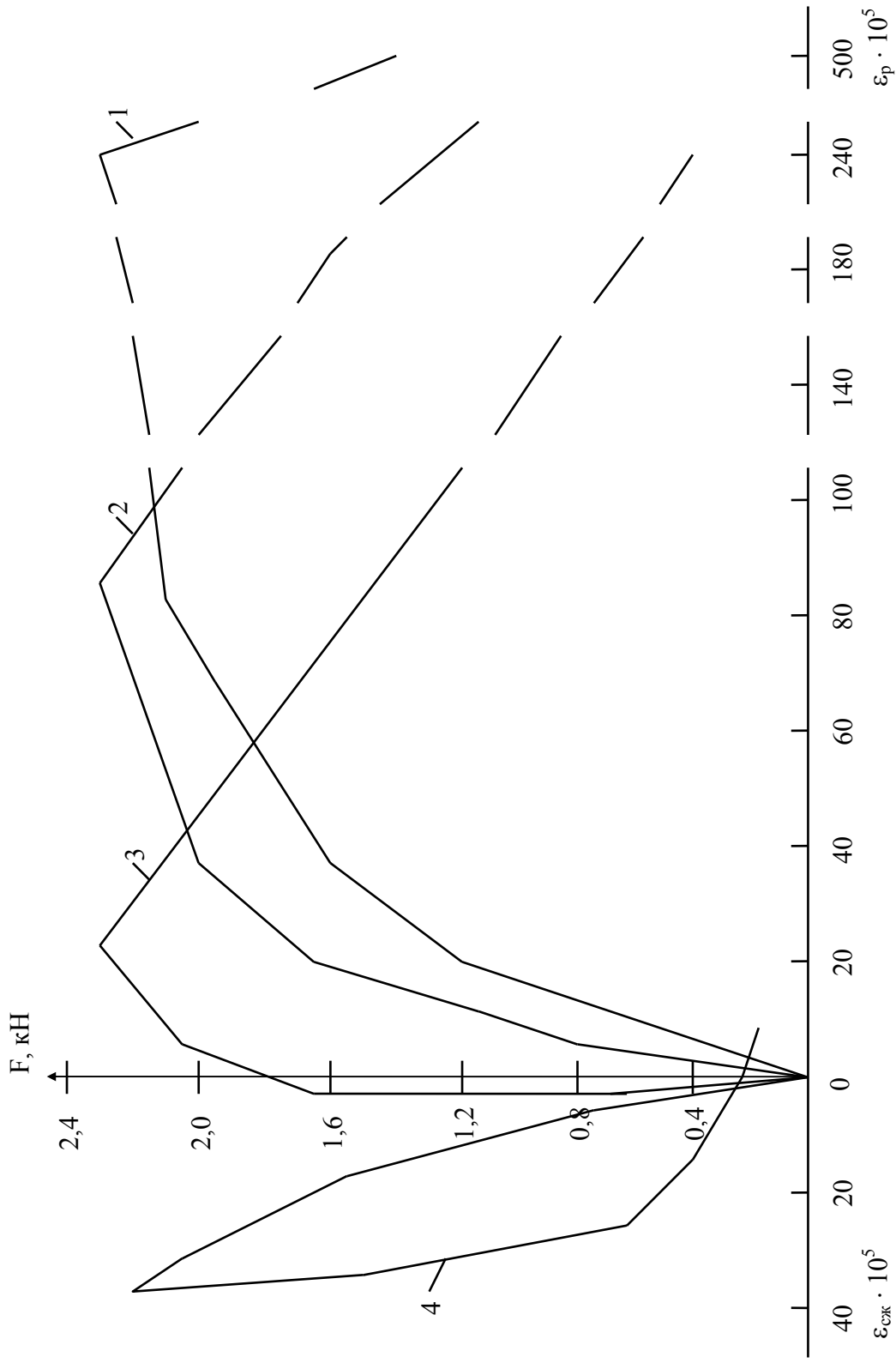


Рис. 7.5. Поле деформаций по фронту движения трещины при РМИ образцов типа I из керамзитобетона ( $F_c^* = 2,29$  кН)

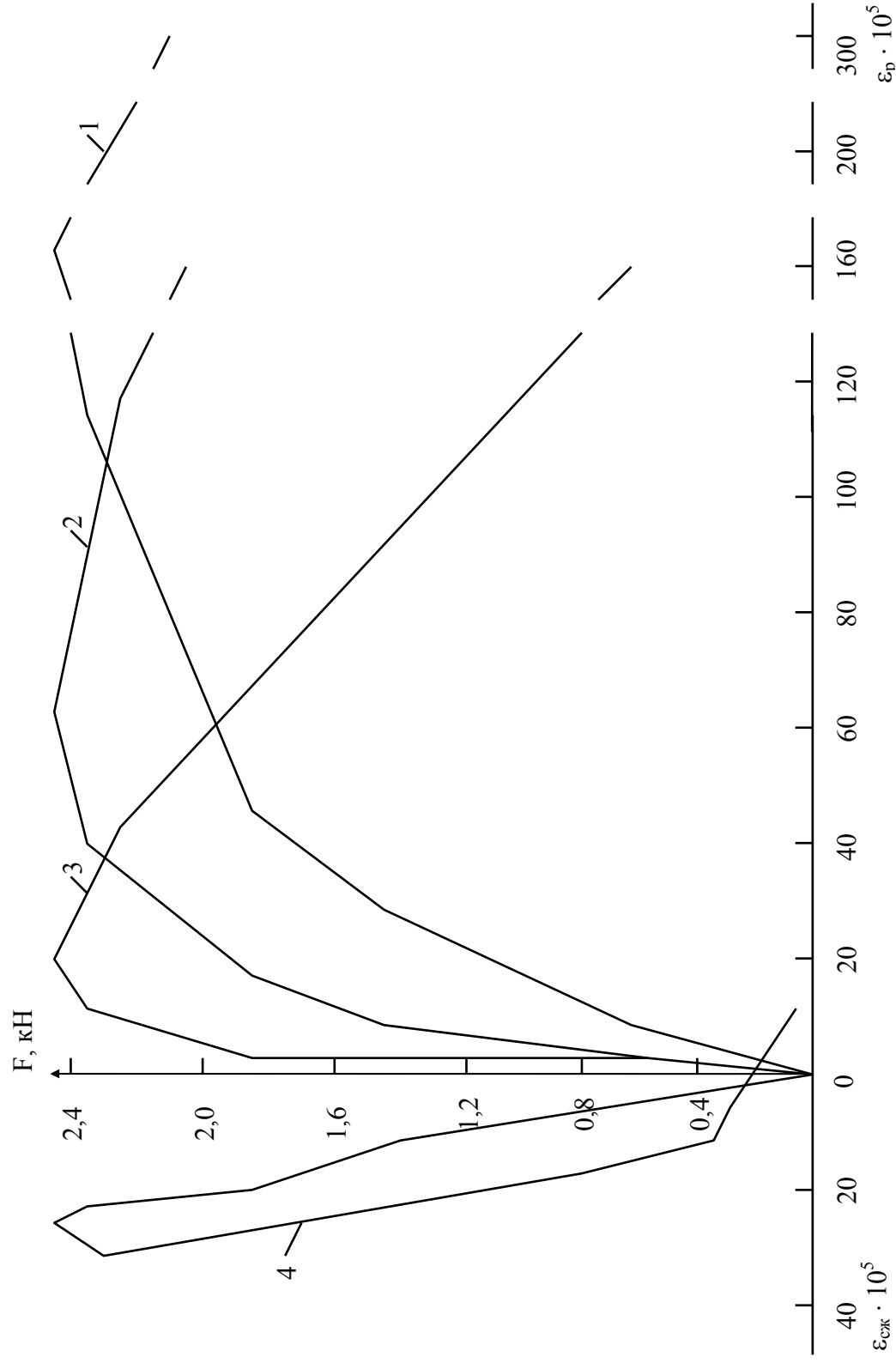


Рис. 7.6. Поле деформаций по фронту движения трещины при РМИ образцов типа I из керамзитобетона ( $F_c^* = 2,47$  кН)

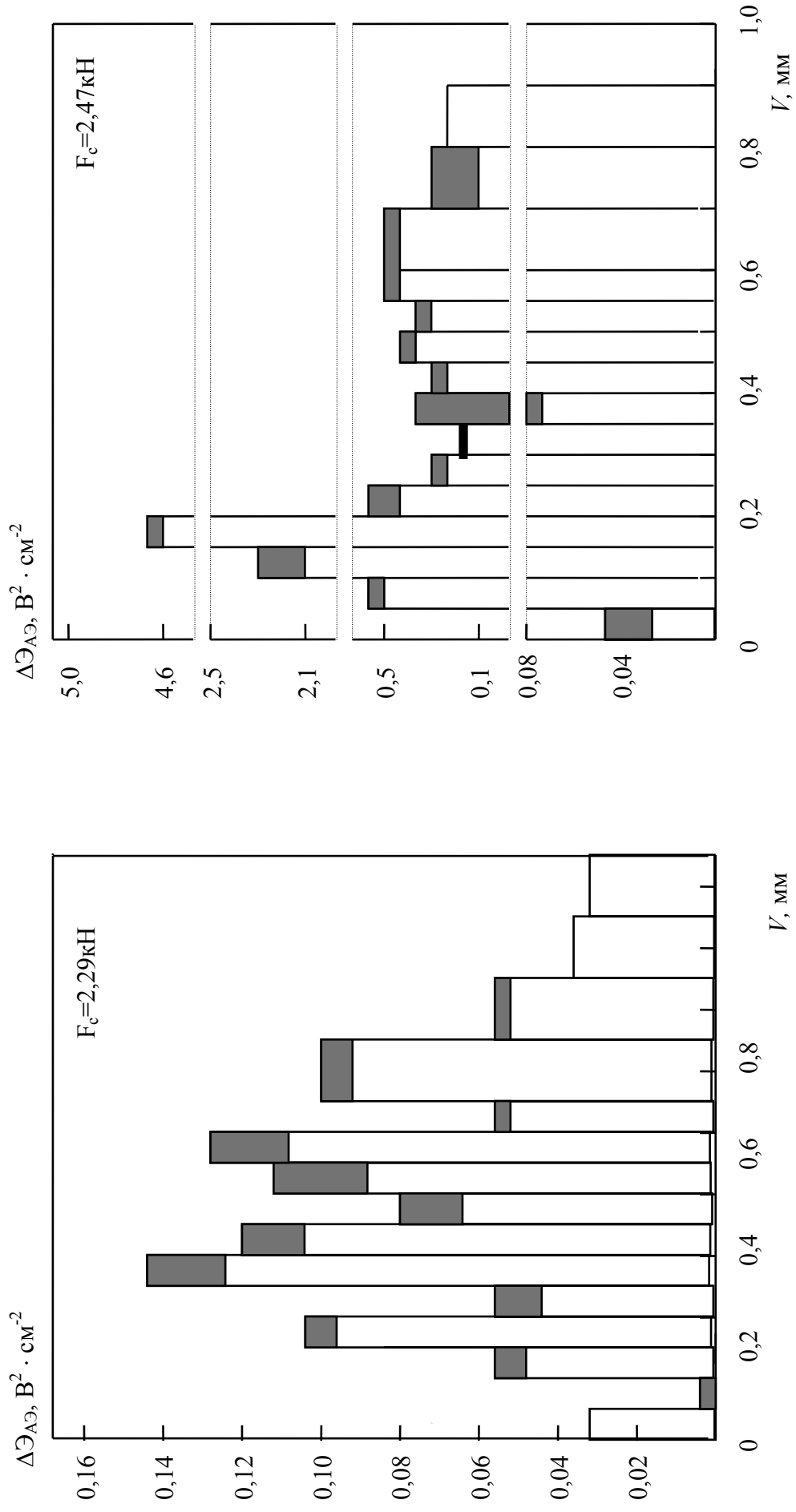


Рис. 7.7. АЭР импульсов АЭ керамзитобетона в зависимости от прогиба образцов и вида ПРДД:   
 – АЭ при загрузении;   
 – АЭ на этапе выдержки



Цифровые обозначения графиков рис. 7.5 и 7.6 соответствуют показаниям соответственно расположенных тензодатчиков (рис. 7.4). Как следует из графиков рис. 7.5 и 7.6, замеренные одновременно деформации в четырех уровнях по высоте образца позволяют определять напряженное состояние в наиболее опасном сечении как на восходящей, так и на нисходящей ветви полностью равновесной диаграммы деформирования образца. Из веерного характера расположения кривых деформаций по мере приближения нагрузки к нагрузке  $F_c$  наблюдается значительное увеличение нелинейности напряженного состояния в рассматриваемом сечении. По одновременным показаниям всех тензодатчиков, соответствующих нагрузке  $F_c$ , можно определить и критическую длину трещины разрушения.

На рис. 7.7 приведено амплитудно-энергетическое распределение (АЭР) импульсов АЭ соответственно для образцов с ПРДД №1 и №2. Из анализа АЭР импульсов АЭ сравниваемых ПРДД следует отметить, прежде всего, значительную разницу в плотности излучения энергии АЭ. При этом большая плотность энергии АЭ соответствует ПРДД образца, который характеризовался меньшим прогибом и большим значением нагрузки  $F_c$ , соответствующей статическому началу движения магистральной трещины, т.е. большая плотность соответствует более жесткой структуре бетона, что находится в соответствии с другими конструктивными материалами [4, 5]. Из этого факта следует также, что с увеличением жесткости структуры бетона повышается его чувствительность к трещинам, т.е. понижается вязкость разрушения.

Анализируя АЭР импульсов АЭ на кривых нагружения образцов керамзитобетона, можно еще раз констатировать, что смена закономерностей энерговыделения АЭ может являться важным прогностическим признаком разрушения, предопределяющим достижение нагрузки  $F_c$ . Из сопоставления приращений энергии АЭ, выделяющейся на этапах нагружения и на этапах выдержки (заштрихованная часть гистограмм), следует отметить, что на долю энергии АЭ, обусловленную пластическими деформациями на этапах выдержки, приходится незначительная часть, что свидетельствует о достаточно хрупком характере разрушения керамзитобетона.

Совместный анализ экспериментальных результатов, приведенных на рис. 7.4...7.7, и, прежде всего, рассмотрение взаимосвязи между механическими энергозатратами  $G_i$  и  $G_F$  и плотностью выделяющейся энергии АЭ, на наш взгляд, отражает сущность физических процессов, происходящих при деформировании и разрушении бетонов и раскрывает физический смысл параметров механических критериев разрушения.

Наконец, следует отметить, что визуальный осмотр поверхностей разрушения опытных образцов показал, что во всех случаях разрушение керамзитобетона проходило по заполнителю. Однако, рельеф поверхности разрушения образцов имел отличие друг от друга, хотя и несущественное.

Оценка фактической поверхности разрушения остается нерешенной задачей. В этой связи, вероятно, можно предполагать, что разброс значений  $G_i$ ,  $G_F$  и АЭР импульсов АЭ опытных образцов в определенной мере обусловлен как незначительным различием площади  $S$  разрушения, так и неоднородностью физико-механических свойств керамзитового гравия, как это показано на рис. 4.23 и 4.24.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что изучение механического поведения керамзитобетона при РМИ с использованием базовых положений механики и физики разрушения открывает новые экспериментальные возможности в понимании закономерностей процесса разрушения, в обосновании критериев разрушения и в воздействии на сам процесс разрушения.

## 7.2. Анализ разрушения термолитобетона по полностью равновесным диаграммам деформирования

Для изучения механического поведения при РМИ был использован конструкционный термолитобетон двух составов в возрасте одиннадцати лет. Составы бетона, условия его формования и твердения приведены в параграфе 6.4. После ТВО образцы кубы и призмы термолитобетона в течение указанного периода времени находились также в обычных лабораторных условиях.

Методика проведения равновесных механических испытаний образцов термолитобетона и определения комплекса механических критериев и акустических параметров разрушения полностью аналогична изложенной в параграфе 7.1.

На рис. 7.8...7.12 приведены результаты, полученные в опытах на образцах с кубиковой прочностью 35,6 МПа, В/Ц отношение легкобетонной смеси составляло 0,746, а удобоукладываемость – 60...80 с.

На рис. 7.13...7.17 приведены результаты, полученные на образцах с кубиковой прочностью 28,5 МПа, В/Ц отношение бетонной смеси составляло 0,875, а удобоукладываемость – 4...6 см.

Сравнивая численные значения энергетических характеристик трещиностойкости  $G_i$  и  $G_F$  термолитобетона, приведенных в табличной форме на поле рис. 7.8 и 7.13, отчетливо видно, что лучшими характеристиками трещиностойкости обладал состав термолитобетона на основе жесткой бетонной смеси.

Из сравнения ПРДД термолитобетона с прочностью 35,6 и 28,5 МПа (рис. 7.8 и 7.13) следует, что больший диапазон разброса энергетических характеристик трещиностойкости  $G_i$  и  $G_F$  соответствует ПРДД бетона с прочностью 28,5 МПа, что свидетельствует о большей неоднородности его структуры. Подтверждением этого тезиса может служить характеристика

поверхности разрушения опытных образцов, визуальный осмотр которой показал, что образцы бетона с прочностью 35,6 МПа разрушались по заполнителю, тогда как образцы бетона с прочностью 28,5 МПа – частично и по зоне сцепления. Из этого факта следует, что жесткие легбетонные смеси на основе термолита обеспечивают большую однородность механических свойств бетона. При этом необходимо отметить, что, несмотря на несколько меньший расход цемента в жесткой бетонной смеси, как это следует из параграфа 6.4, это, тем не менее, обеспечивало, с одной стороны, увеличение кубиковой прочности в возрасте 11 лет примерно на 14 %, а с другой – повышение нагрузки  $F_c$ , соответствующей статическому началу движения магистральной трещины, на 65...91 %.

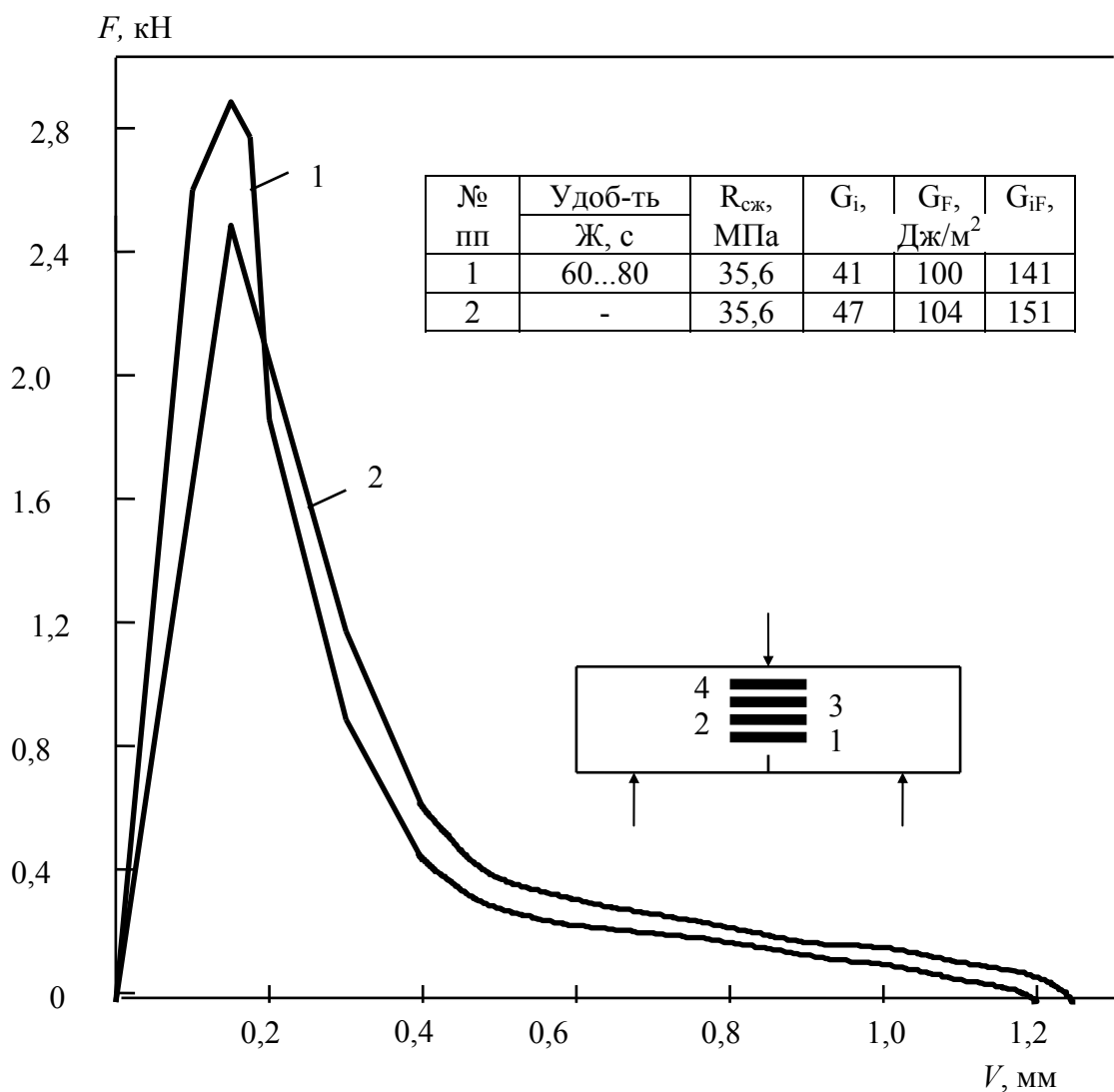


Рис. 7.8 Полностью равновесные диаграммы деформирования термолитобетона прочностью 35,6 МПа в возрасте 11 лет

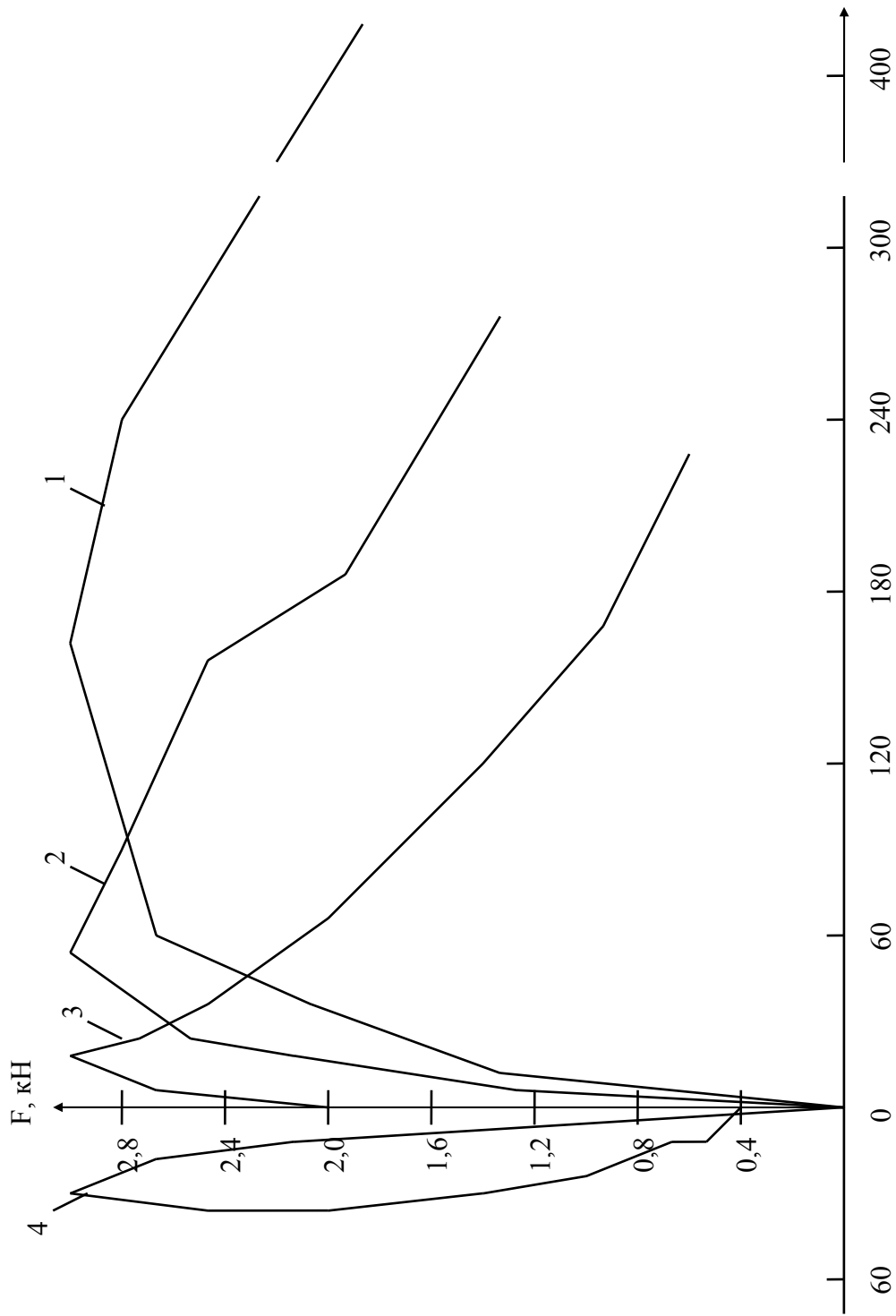


Рис. 7.9. Поле деформаций термолитобетона прочностью 35,6 МПа по фронту движения макротрещины разрушения на ПРДД №1:  
1...4 – показания тензодатчиков

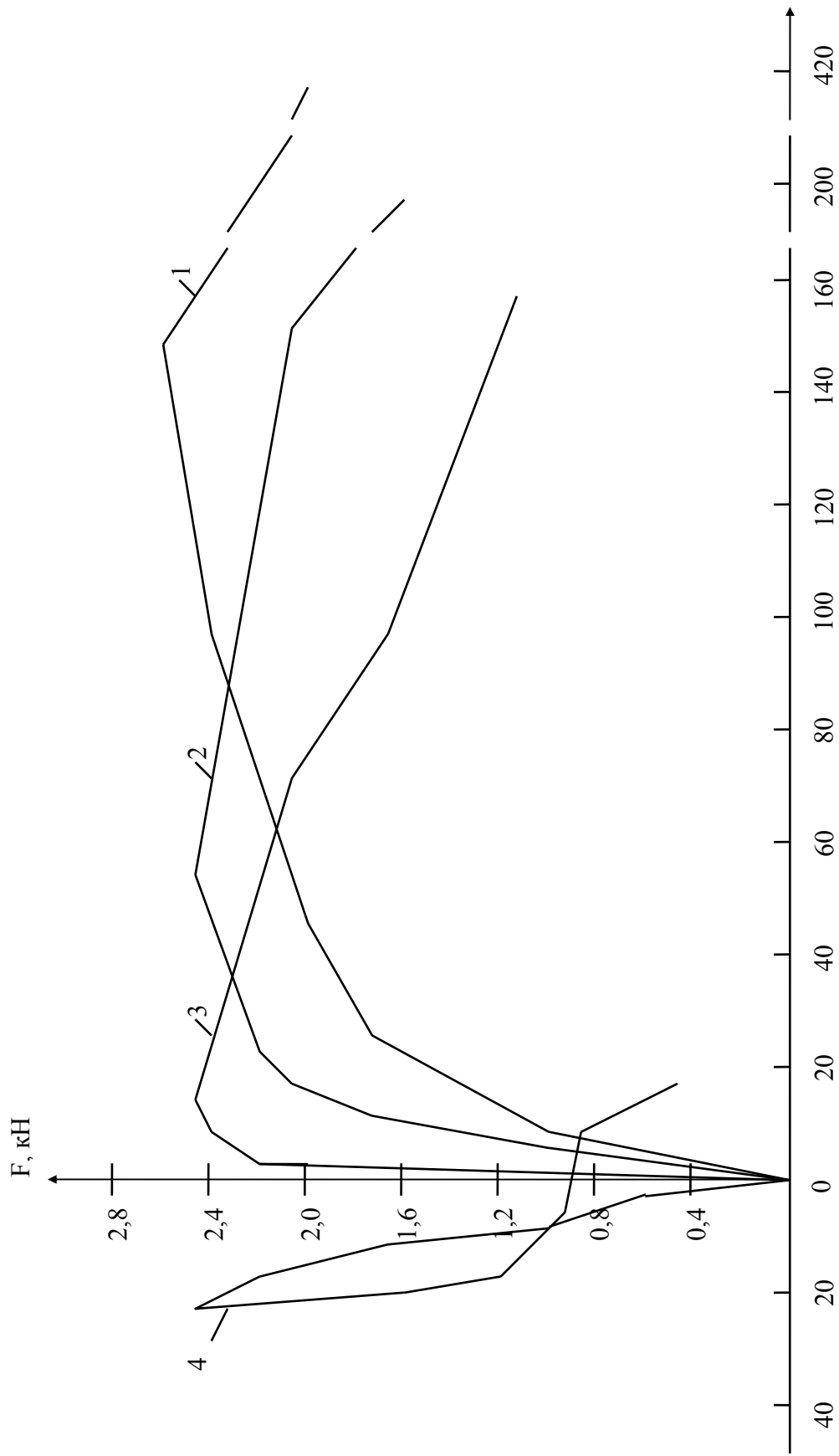


Рис. 7.10. Поле деформаций термолитобетона прочностью 35,6 МПа по фронту движения макротрещины разрушения на ПРДД №2:  
1...4 – показания тензодатчиков

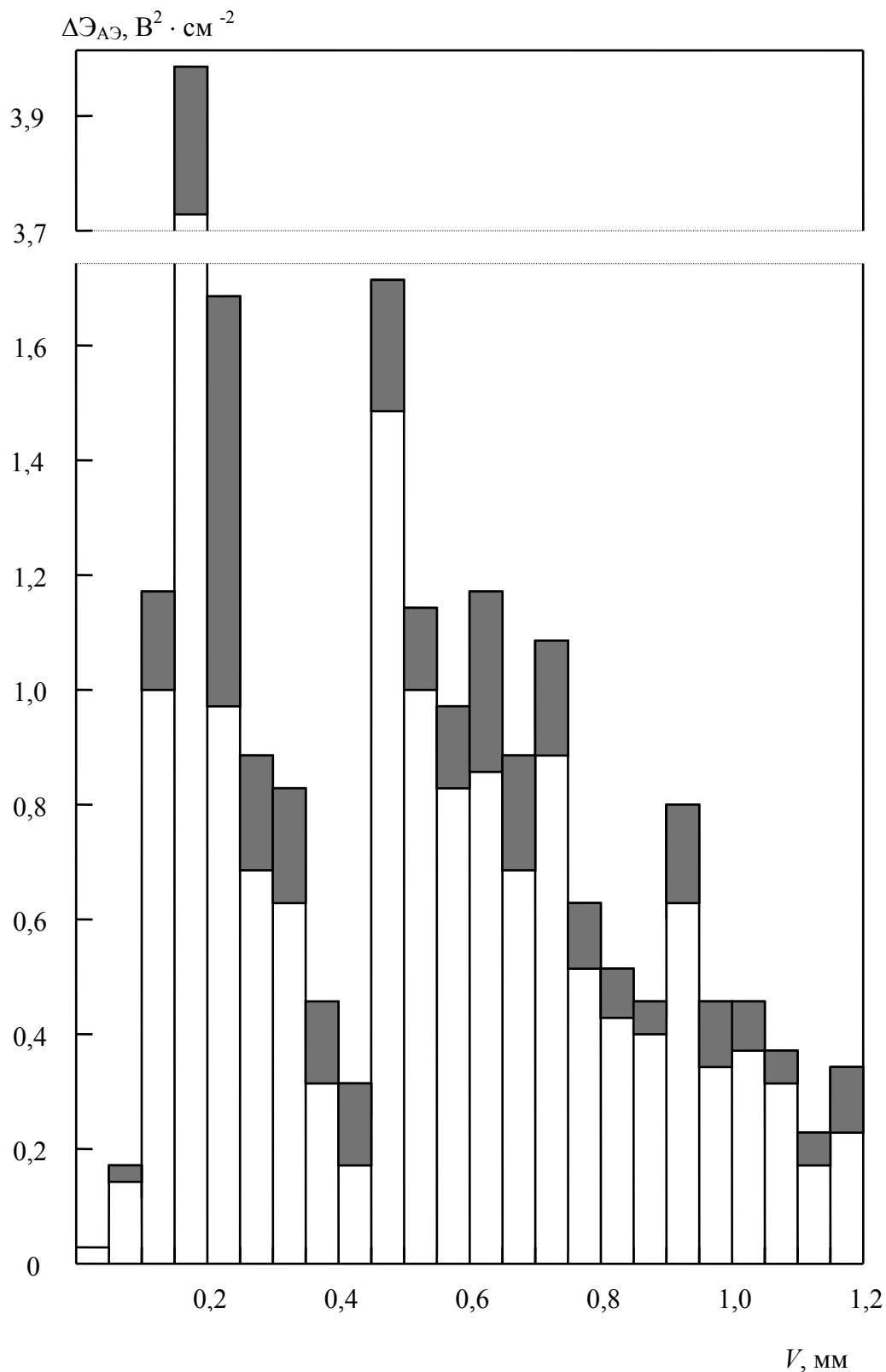


Рис. 7.11 Амплитудно-энергетическое распределение импульсов АЭ термолитобетона ( $R_{сж}=35,6МПа$ ) на ПРДД №1:

- АЭ при нагружении образца;
- АЭ при выдержке образца на этапе

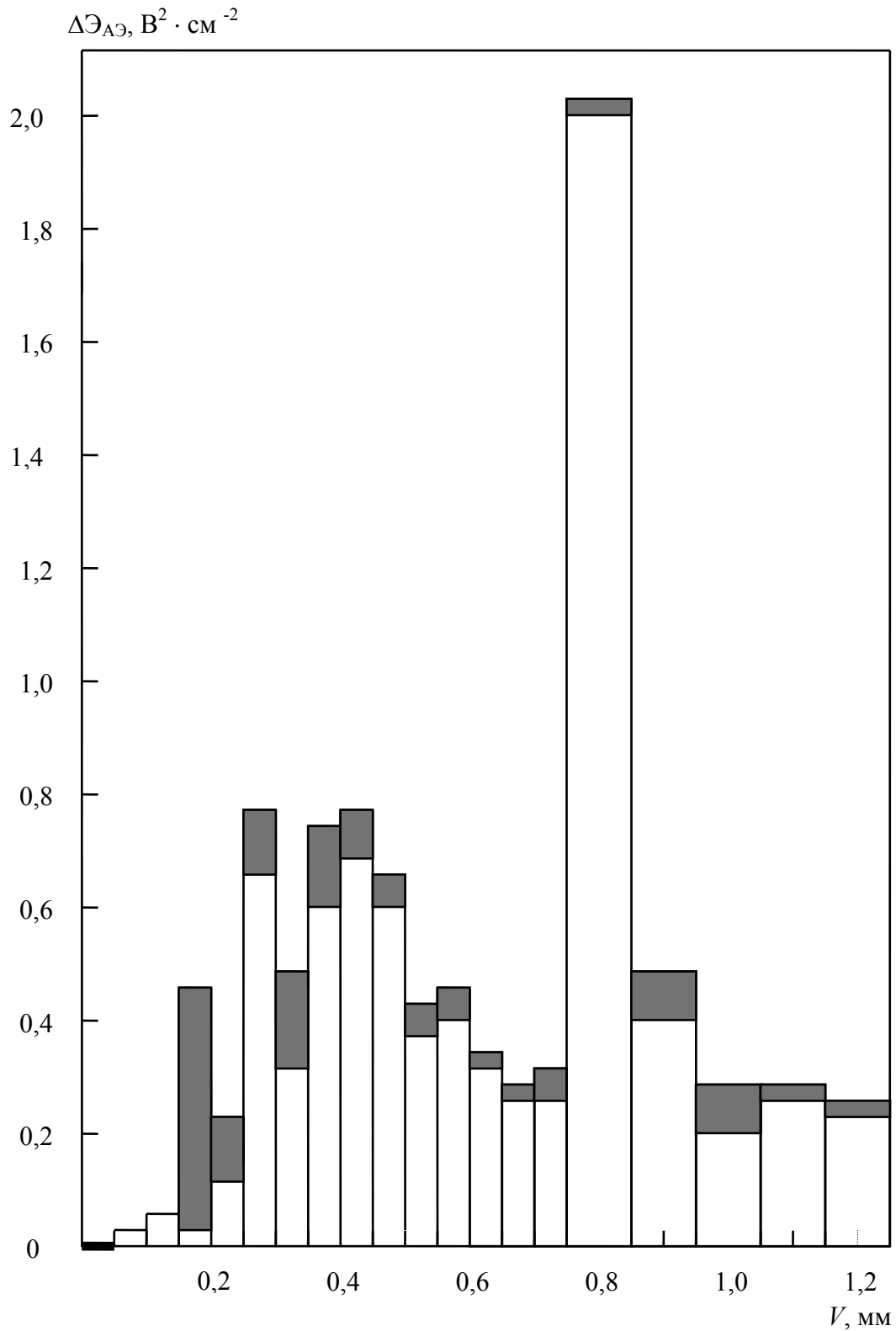


Рис. 7.12. Амплитудно-энергетическое распределение импульсов АЭ термолитобетона ( $R_{\text{сж}}=35,6\text{МПа}$ ) на ПРДД №2:

- АЭ при нагружении образца;
- АЭ при выдержке образца на этапе

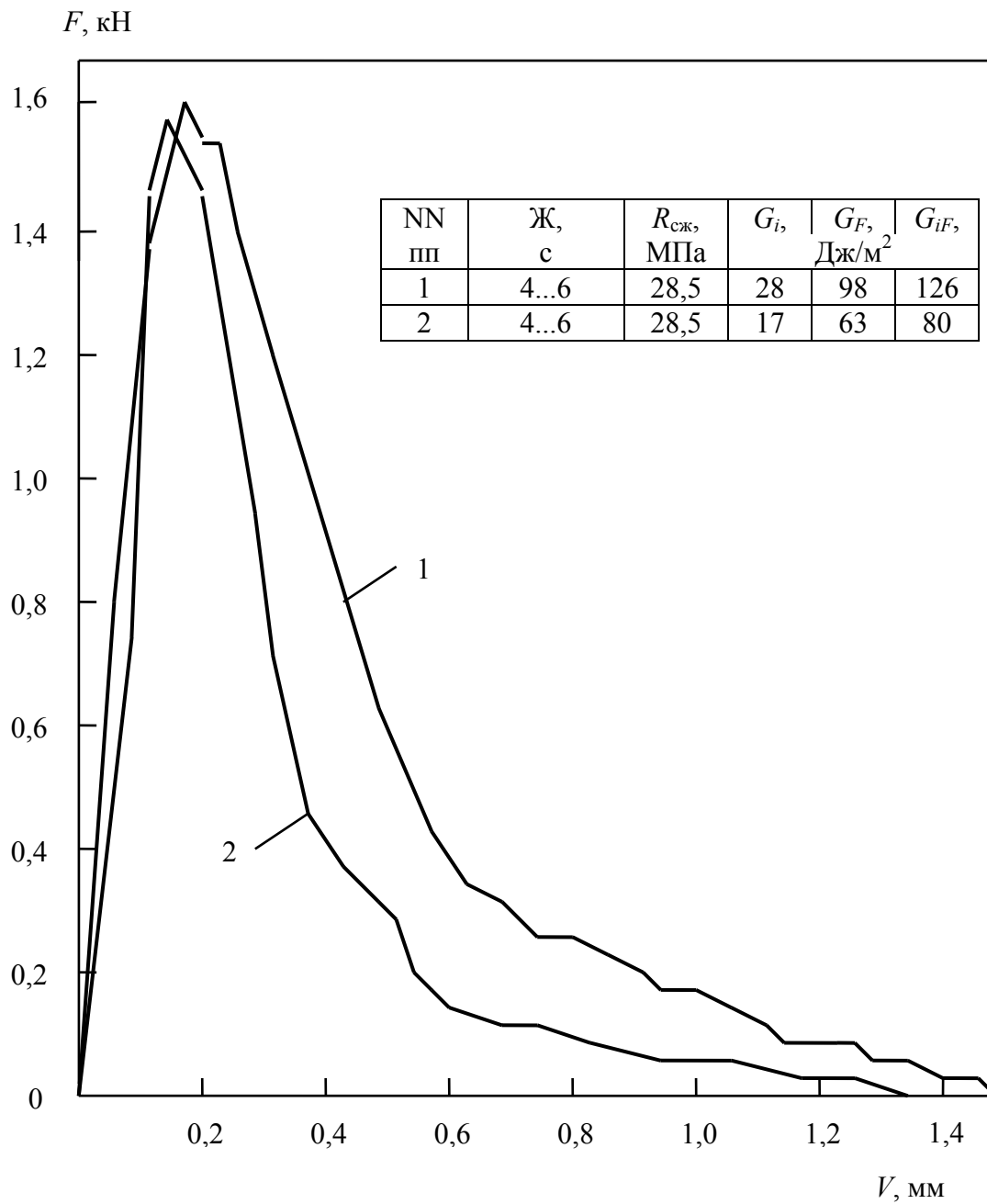
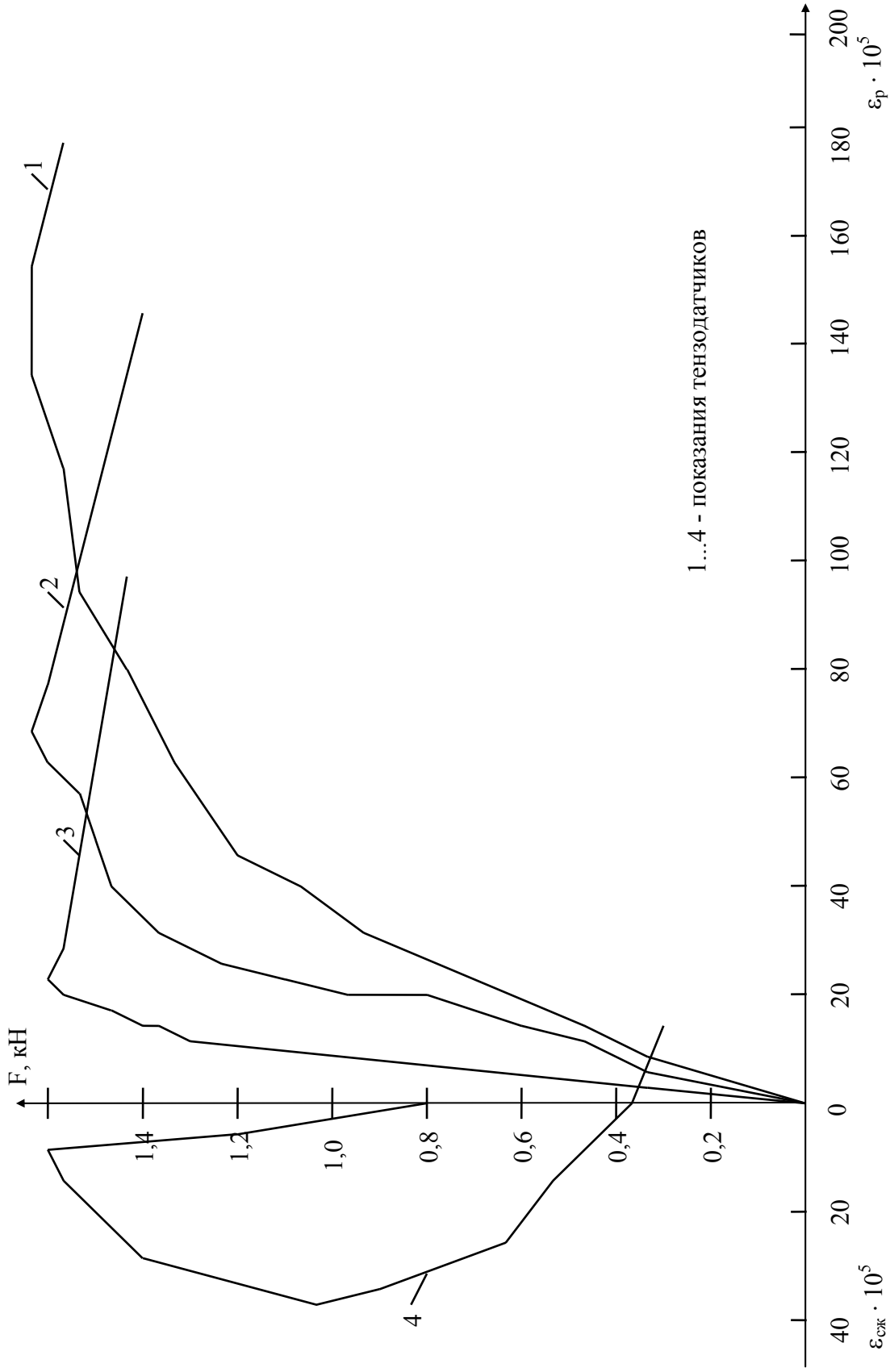


Рис. 7.13. Полностью равновесные диаграммы деформирования термолитобетона в возрасте 11 лет ( $B/C=0,875$ ):  
1 – ПРДД №1; 2 – ПРДД №2





1...4 - показания тензодагчиков

Рис. 7.14. Поле деформаций термолитобетона прочностью 28,5МПа по фронту движения макротрещины разрушения на ПРДД №1

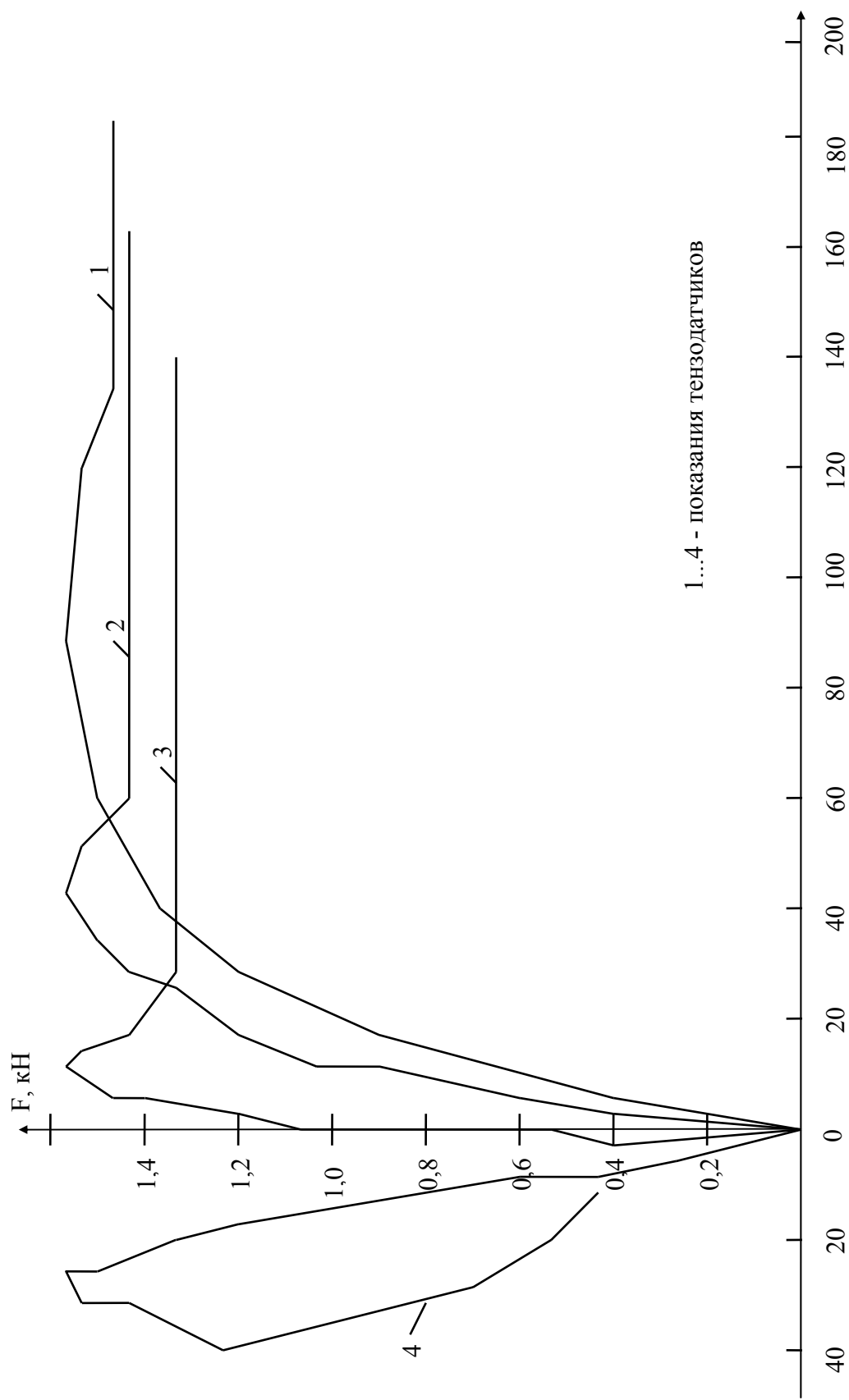


Рис. 7.15. Поле деформаций термолитобетона прочностью 28,5МПа по фронту движения макротрещины разрушения на ПРДД №2

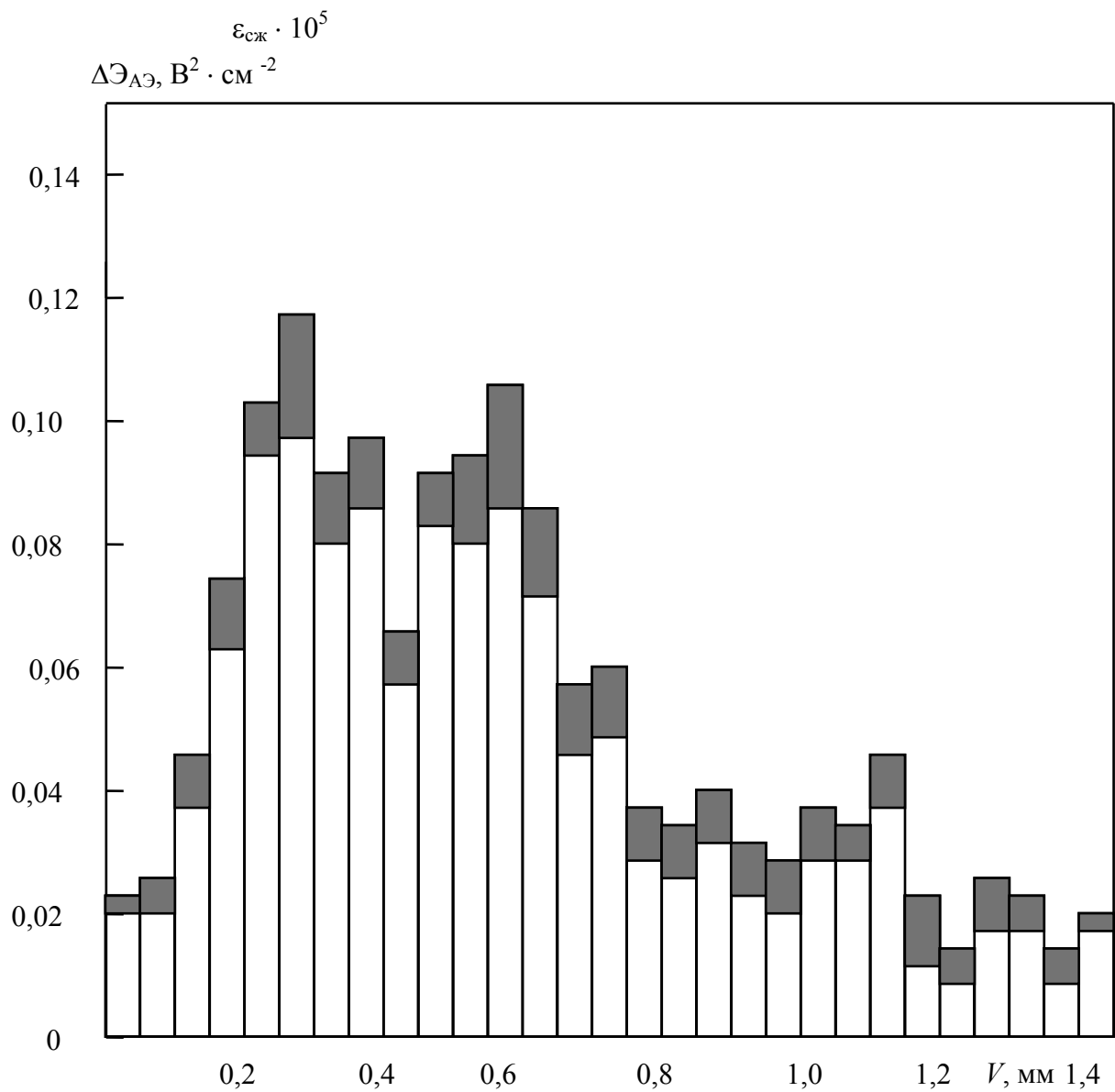


Рис. 7.16. Амплитудно-энергетическое распределение импульсов АЭ термолитобетона ( $R_{сж}=28,5\text{МПа}$ ) на ПРДД №1:

- АЭ при нагружении образца;
- АЭ при выдержке образца на этапе

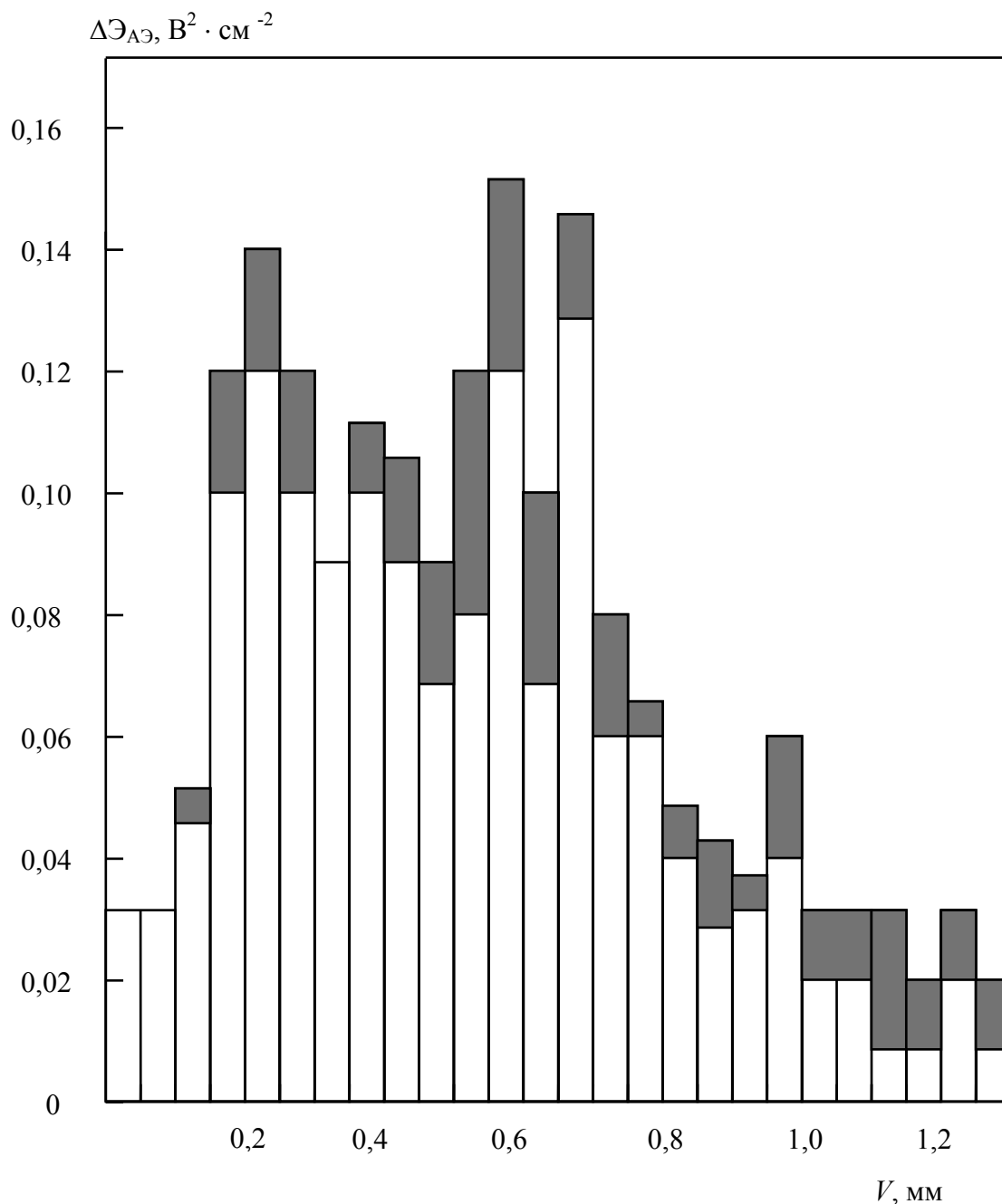


Рис. 7.17. Амплитудно-энергетическое распределение импульсов АЭ термолитобетона на ПРДД №2:

- АЭ при нагружении образца;
- АЭ при выдержке образца на этапе

Образцы термолитобетона с прочностью 35,6 МПа показали максимальный прогиб в пределах 1,2...1,25 мм (рис. 7.8) при нагрузке  $F_c$ , соответственно, 3,02...2,54 кН, предельная растяжимость в устье магистральной трещины при нагрузке  $F_c$  составляла 1,5...1,6 мм/м (рис. 7.9 и 7.10), а образцы бетона с прочностью 28,5 МПа показали прогиб в

пределах 1,32...1,5 мм (рис. 7.13) при нагрузке  $F_c=1,54...1,58$  кН и предельную растяжимость в устье магистральной трещины при нагрузке  $F_c - 0,95...1,68$  мм/м (рис. 7.14 и 7.15).

Из совместного анализа амплитудно-энергетического распределения импульсов АЭ на равновесной диаграмме состояния термолитобетона с прочностью 35,6 МПа (рис. 7.11 и 7.12) и термолитобетона с прочностью 28,5 МПа (рис. 7.16 и 7.17) отчетливо видно, что большая плотность потока энергии импульсов АЭ характеризует более прочную и жесткую структуру термолитобетона (рис. 7.8), что находится в полном соответствии с аналогичными данными по структуре керамзитобетона (рис. 7.7), рассмотренными в параграфе 7.1

Из анализа АЭР импульсов АЭ, приведенных на рис. 7.11...7.12 и рис. 7.16...7.17, следует отметить также, тем более с учетом существенной разницы в шкалах величины  $\Delta E_{АЭ}$  на указанных рисунках, значительное отличие в энергии АЭ, выделяющейся при выдержке на этапах нагружения. Вполне обоснованно, что плотность энергии АЭ на этапах выдержки значительно выше у образцов с более прочной структурой.

Для сравнения силовых и энергетических характеристик надежности конструкционного термолито- и керамзитобетона, имеющих практически одинаковую прочность на сжатие, соответственно 35,6 и 32,5 МПа, результаты исследований сведены в табл. 7.1.

Т а б л и ц а 7.1

$R_{сж}$ , МПа	$F_c$ , кН	$G_i$ , Дж/м <sup>2</sup>	$G_F$ , Дж/м <sup>2</sup>	$J_i$ , Дж/м <sup>2</sup>	$K_i$ , МПа·м <sup>0,5</sup>
Керамзитобетон					
32,5	2,28	43	93	27,5	0,771
32,5	2,47	24	57	11,5	0,573
Термолитобетон					
35,6	3,02	41	100	24	1,007
35,6	2,54	41	103	26,2	1,014

Из сравнения силовых и энергетических характеристик трещиностойкости, приведенных в табл. 7.1, следует отдать предпочтение термолитобетону не только из-за более высоких численных значений этих характеристик, но и по показателям однородности названных свойств, что, в свою очередь, обусловлено лучшей однородностью плотности и прочности термолитового заполнителя по сравнению с керамзитовым гравием, как это видно из данных табл. 4.9 и 4.7. Из анализа поверхности разрушения следует, что магистральная трещина разрушения, в основном, проходила по термолитовому заполнителю, а частично – и по поверхности сцепления.

На основании проведенного анализа конструкционной прочности как комплексной характеристики, включающей сочетание критериев прочности и надежности, она оказалась лучше у термолитобетона, что говорит о его технической и экономической перспективности как конструкцион-

ного бетона, тем более, как это следует из параграфов 6.4, термолитобетон имеет существенное преимущество как по удельному расходу вяжущего на единицу прочностных свойств, так и по кинетике улучшения этих свойств во времени.

### 7.3. Анализ разрушения керамзитобетона с демпфирующими добавками

Одним из технологических приемов повышения качества бетона является использование демпфирующих компонентов, т.е. заполнителей (наполнителей) с меньшей, по сравнению с исходной растворной матрицей, жесткостью (керамзит, вермикулит, перлит). Опыт их применения с целью снижения внутренних напряжений освещен в работах [6...9]. Однако, влияние демпфирующих компонентов рассматривали в основном для тяжелого и мелкозернистого бетонов.

Как отмечено в работе [10], оптимизация состава бетона, при которой одновременно достигаются максимальная прочность и трещиностойкость, не всегда возможна. В некоторых случаях предпочтителен промежуточный вариант, когда бетон не обладает максимальной прочностью на сжатие, зато отличается оптимальным для конкретной конструкции сочетанием прочности и вязкости разрушения.

Нами [11] были изучены физико-механические свойства и процесс разрушения легких бетонов при равновесных механических испытаниях в зависимости от содержания демпфирующих компонентов. Комплексное применение методов механики разрушения и акустической эмиссии позволило получить новые данные о работе керамзитобетона класса В 15 с модифицированной растворной матрицей. При этом использовали сульфатостойкий портландцемент марки 400 завода “Большевик”, песок кварцевый речной сурский с модулем крупности 1,65, керамзитовый гравий Пачелмского завода фракции 5...20 мм с объемной насыпной массой 550 кг/м<sup>3</sup> и прочностью в стальном цилиндре 2,65 МПа. Демпфирующим компонентом служил дробленый керамзитовый песок как наиболее эффективный и дешевый в условиях Пензенской области. Было изготовлено пять составов бетона: 1 - на кварцевом песке (контрольный); 2...4 – с заменой соответственно 15, 30 и 45% объема кварцевого песка керамзитовым; 5 – на кварцевом песке с заменой 15 % объема керамзитового гравия гранитным щебнем. Количество воды затворения назначали из условия обеспечения заданной подвижности (ОК=1...2 см). Содержание цемента во всех составах было одинаковым. Образцы призмы размером 10×10×40 см формовали на лабораторной виброплощадке со стандартными параметрами вибрации и хранили в нормальных условиях.

На рис. 7.18 приведены равновесные диаграммы деформирования сравниваемых составов бетона. Введение керамзитового песка снизило, а

гранитного щебня повысило плотность и модуль упругости, как это следует из экспериментальных данных, приведенных в табл. 7.2. Прочность на сжатие изменялась незначительно.

Таблица 7.2

Состав бетона	Содержание компонентов по массе					$\gamma$ , кг/м <sup>3</sup>	$R_{сж}$ , МПа	$E_b$ , ГПа
	Ц	П	демпф.комп.	Щ	В			
1	1	2,10	0,00	1,20	0,50	1730	17	16,2
2	1	1,79	0,26	1,20	0,52	1690	18	14,2
3	1	1,47	0,52	1,20	0,66	1640	17	13,6
4	1	1,16	0,78	1,20	0,72	1610	19	14,0
5	1	2,10	0,00	0,42	0,49	1810	19	18,2

В табл. 7.3 приведены полученные в опытах характеристики трещиностойкости легких бетонов.

Таблица 7.3

Состав бетона	$K_c$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	$J_i$ , Н/м	$\Sigma \Delta_{\Delta}$ , В <sup>2</sup>	$\delta_c$ , мкм
1	0,359/9	42,0/1	16,8	182/8
2	0,361/12	38,5/11	15,3	179/10
3	0,407/6	36,3/15	9,2	148/14
4	0,404/16	40,8/29	15,0	189/8
5	0,446/4	43,2/19	17,9	187/18

Примечание: после черты – коэффициент вариации в %.

Как следует из данных табл. 7.3, введение керамзитового песка привело к увеличению силовой характеристики  $K_c$ , в то же время энергетические характеристики несколько уменьшались.

При введении тяжелого (плотного) заполнителя вместо керамзитового гравия (состав 5) силовые и энергетические характеристики возрастают, что можно объяснить увеличением суммарной поверхности разрушения ввиду распространения трещин в обход зерен плотного щебня.

Величина  $J_i$ , характеризующая работу пластической деформации и разрушения вблизи вершины трещины, как следует из данных табл. 7.3, уменьшается при замене в составе бетона кварцевого песка на дробленый керамзитовый и несколько возрастает при замене керамзитового гравия на гранитный щебень в пятом составе. Другими словами, с введением пористого мелкого заполнителя пластические свойства бетона уменьшаются, а с введением плотного щебня – увеличиваются. Наименее хрупкое разрушение наблюдалось на образцах составов 5 и 1 с повышенной концентрацией напряжений (максимальное значение  $J_i$ ), а наиболее хрупкое – у состава 3. Таким образом, введение демпфирующего компонента до 30% объема исходного кварцевого песка снижает внутренние напряжения и повышает хрупкость бетона.

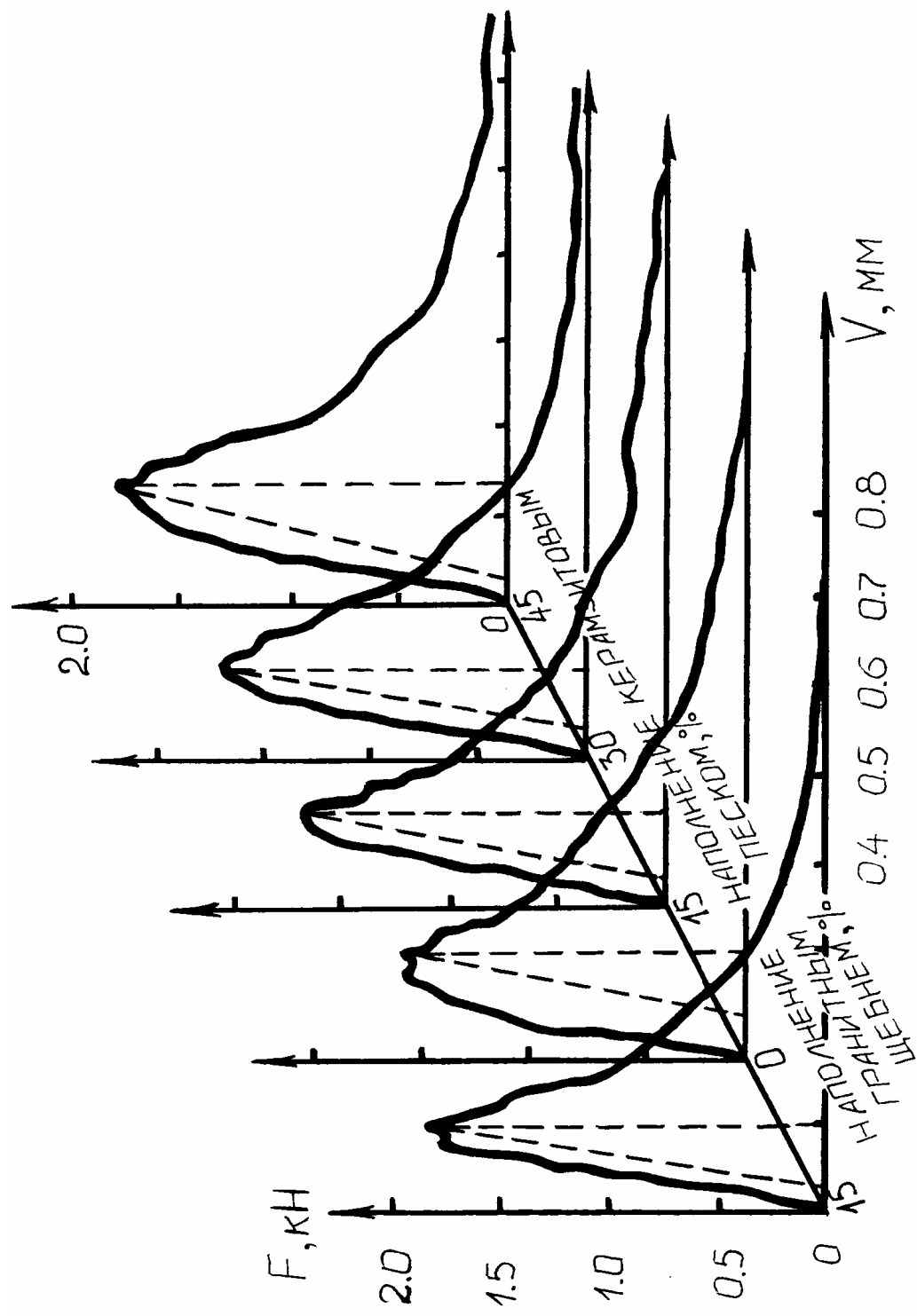


Рис. 7.18. Влияние содержания демпфирующих компонентов на вид диаграммы деформирования легких бетонов при изгибе образцов с начальными надрезами



Сравнительный анализ изменчивости характеристик трещиностойкости показал, что наибольший коэффициент вариации наблюдается для энергетических и деформационных характеристик, поэтому при оценке энергетических характеристик рекомендуется при испытании и определении этих характеристик включать в каждую серию не менее шести образцов-близнецов.

В заключение отметим, что применение демпфирующих компонентов, которое оправдано в цементных бетонах, имеющих высокие собственные внутренние напряжения, в легких бетонах на пористых заполнителях может привести к повышению их хрупкости.

#### 7.4. Анализ разрушения тяжелого и особо тяжелого бетона по полностью равновесным диаграммам деформирования

Для изучения влияния природы плотного заполнителя на характеристики трещиностойкости были изготовлены две серии образцов мелкозернистого бетона.

Особо тяжелый бетон (ОТБ) характеризовался расходом, в кг на  $1 \text{ м}^3$ , бетона следующих материалов: портландцемент М500 – 423, серпентинитовый щебень – 978, карбид бора зернистостью 12П – 151, дробь чугунная №3 – 1920, вода – 142, суперпластификатор С-3 – 3,4 и окись марганца – 2,2.

Тяжелый бетон (ТБ) – соответственно: сульфатостойкий портландцемент М400 – 400, кварцевый речной песок ( $M_{кр}=1,5$ ) – 750, мраморная крошка – 1362, вода – 212,5.

После ТВО образцы хранили в обычных лабораторных условиях. В возрасте 180 суток была определена прочность на сжатие, которая была равна 56,8 МПа для ОТБ и 52,4 МПа для ТБ, а образцы типа I были испытаны при РМИ с использованием метода АЭ аналогично испытанию легких бетонов.

На рис. 7.19 приведены типичные равновесные диаграммы деформирования названных бетонов, из анализа которых отчетливо видно влияние природы заполнителя на ПРДД.

Как следует из характера равновесных диаграмм на ниспадающем участке, природа и плотность заполнителя оказывают более заметное влияние на изменение удельных эффективных энергозатрат на статическое разрушение  $G_F$ .

На рис. 7.20 приведено амплитудно-энергетическое распределение импульсов АЭ на ПРДД тяжелого и особо тяжелого бетона. Анализ АЭ также свидетельствует о принципиальном различии энерговыделения АЭ на диаграммах деформирования этих бетонов. Визуальный анализ поверхностей разрушения образцов типа I показал, что разрушение тяжелого

бетона проходило по заполнителю, т.е. по мраморной крошке. Разрушение же особо тяжелого бетона проходило как по заполнителю, так и по зоне сцепления. При этом сцепление цементного камня с чугунной дробью, вероятно, практически отсутствовало, что четко просматривалось по отпечаткам (лункам) дробинки на поверхности разрушения.

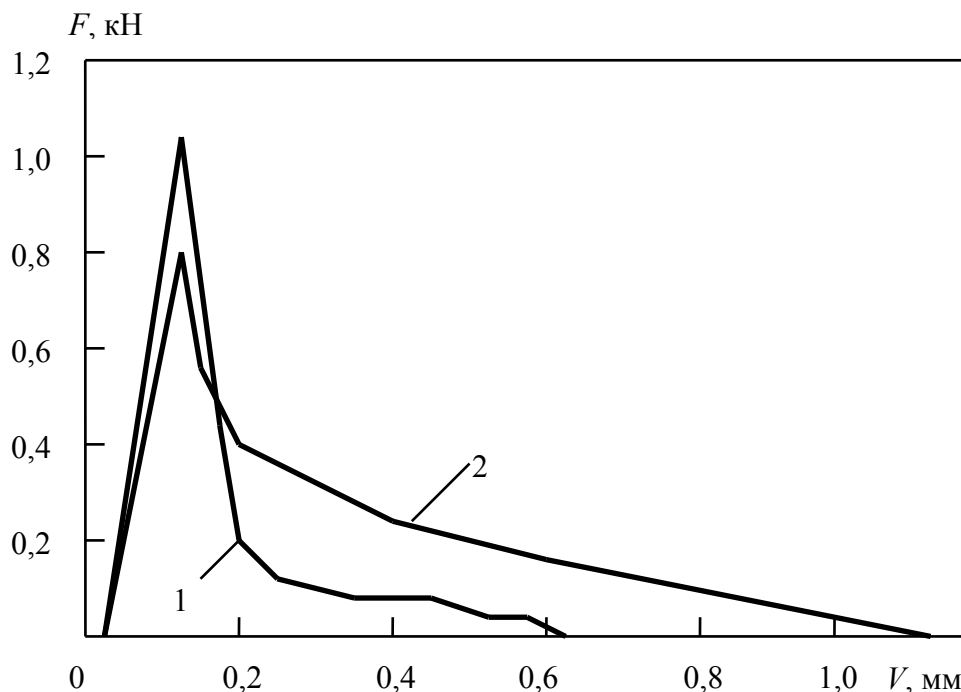


Рис. 7.19. Полностью равновесные диаграммы деформирования бетонов: 1 – тяжелый бетон; 2 – особо тяжелый бетон

В табл. 7.4 приведены численные значения силовых и энергетических характеристик трещиностойкости ТБ и ОТБ.

Т а б л и ц а 7.4

Бетон серии	$\gamma$ , кг/м <sup>3</sup>	$R_{сж}$ , МПа	$G_i$ , Дж/м <sup>2</sup>	$G_F$ , Дж/м <sup>2</sup>	$J_i$ , Дж/м <sup>2</sup>	$K_i$ , МПа·м <sup>0,5</sup>
ТБ	2390	52,4	25,93	69,44	10,19	1,068
ОТБ	3600	56,8	34,26	131,48	20,37	1,240

Из анализа опытных данных, приведенных в табл. 7.4, следует, что энергетические параметры разрушения особо тяжелого бетона в 1,5...2 раза выше, чем у обычного тяжелого при практически равной их прочности при осевом сжатии.

Резюмируя все вышеизложенное, можно утверждать, что полученные новые физико-механические силовые и энергетические характеристики трещиностойкости (вязкости разрушения) позволяют более дифференцированно оценивать конструкционную прочность бетонов, что открывает новые экспериментальные возможности в повышении надежности и долговечности бетонов конструкционного назначения.

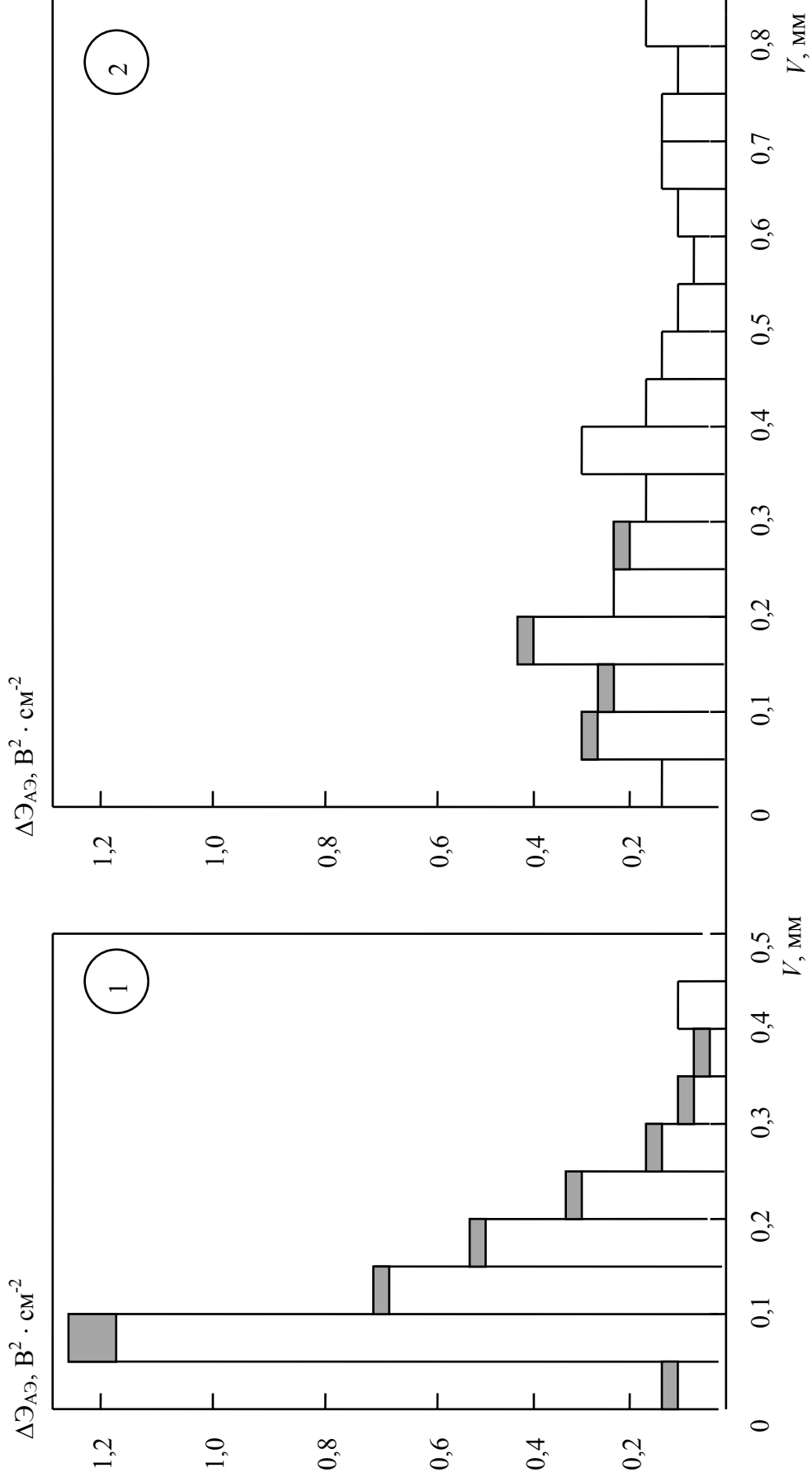


Рис. 7.20. АЭР импульсов АЭ на ПРДД тяжелого (1) и особо тяжелого (2) мелкозернистого бетона:

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые более дифференцированные и эффективные характеристики конструкционной прочности цементного камня и цементных композитов разной структуры – силовые и энергетические характеристики трещиностойкости (вязкости разрушения), по единой стандартизированной методике ГОСТ 29167-91 при равновесных и неравновесных механических испытаниях.

Впервые получены численные значения механических критериев разрушения –  $G_i$ ,  $G_F$ ,  $J_i$  и  $K_i$ , по полностью равновесным диаграммам деформирования для конструкционных термолито- и керамзитобетонов с прочностью на сжатие в диапазоне 32...35 МПа в возрасте бетона соответственно 11 и 18 лет. Обоснована сущность кинетических процессов, происходящих при деформировании и разрушении бетонов по амплитудно-энергетическому распределению импульсов сигнала акустической эмиссии на кривой нагружения образцов.

С позиций синергетики обоснованы стохастичность амплитудно-энергетического распределения на этапах нагружения и наличие дискретных уровней энергии импульсов акустической эмиссии на единицу длины трещины, взаимосвязанных между собой и определяющих трещиностойкость материала в точках бифуркации, отвечающих смене микромеханизма разрушения. Показано, что структура цементных композитов относится к диссипативным структурам, а амплитудно-энергетическое распределение импульсов акустической эмиссии на кривой нагружения может являться важным прогностическим признаком предразрушающегося состояния, по которому можно судить о степени хрупкости и осуществлять рецептурно-технологическую оптимизацию структуры материала.

Предложен комплексный подход к анализу разрушения цементных систем с использованием элементов линейной механики разрушения, дислокационных представлений о повреждаемости цементного камня (матрицы) и феноменологического исследования закономерностей разрушения (в частности, с помощью диаграмм деформирования, методов акустической эмиссии, внутреннего трения, тензометрии, фрактографии и планирования экспериментов), что позволило более обоснованно подойти к интерпретации сложного процесса разрушения, к оценке оптимального структурного состояния бетона для заданных условий нагружения и установлению наиболее информативного метода и критерия определения сопротивления материала зарождению и развитию трещины разрушения.

Показана техническая и экономическая перспективность термолитового заполнителя и конструкционных легких бетонов на его основе из

кремнистой породы местных месторождений, запасы которой на территории области весьма значительны.

Развиты представления о реальной структуре цементного камня с учетом размеров блоков мозаик и дислокационных повреждений структуры. Определены размеры блоков мозаики, плотность дислокаций, число образующихся фаз и степень конденсации их структуры в зависимости от возраста цементного камня и процедуры введения в цементную композицию химических добавок, в частности, наиболее эффективной добавки для цементного теста – суперпластификатора С-3. Показано, что распад твердых растворов цементного камня, являющийся фазовым превращением, зависит в определенной мере от концентрации и процедуры введения модифицирующей добавки, а рецептурно-процедурный фактор является одним из эффективных физико-химических методов воздействия на формирование фазового состава и однородности дисперсно-кристаллитной структуры цементного камня, предопределяющей как прочность, так и параметры разрушения последнего и композитов на его основе.

Установлены деформативные особенности искусственных пористых заполнителей (керамзита, термолита) при осевом сжатии и растяжении и выявлено принципиальное различие в характере диаграмм сжатия керамзитового гравия разных заводов, отличающихся толщиной обжиговой оболочки. Определены критические коэффициенты интенсивности напряжений  $K_c^*$  и акустические параметры разрушения ряда горных пород, используемых в качестве заполнителей, и предложен обобщенный критерий качества заполнителя  $K_k$ , который необходимо учитывать при выборе заполнителей для получения бетонов повышенной надежности (трещиностойкости).

Впервые в исследовательской практике было использовано предварительное тензометрическое тарирование элементов модели легкого бетона (зерен керамзита) для анализа напряженного состояния характерных зон деформационного поля плоской модели. Получены численные значения деформаций и напряжений в этих зонах, отражающие степень участия матрицы и включений в восприятии приложенной механической нагрузки. Показано зарождение и развитие микротрещин в характерных зонах в зависимости от свойств материального цикла модели с соответствующими параметрами элементов структуры ( $E_v/E_m$ , концентрация включений, сила сцепления).

Установлены две зависимости  $\sigma = f(\varepsilon)$  для конструкционного керамзитобетона, принципиально различающиеся по характеру выпуклости диаграммы деформирования, обусловленной особенностями диаграмм сжатия гранул керамзита. В этой связи для керамзитобетона, характеризующегося ростом величины модуля деформаций с повышением интенсивности напряжения, целесообразно как технически, так и эко-

номически расчетный модуль упругости определять при уровне обжатия  $0,5...0,6 R_{пр}$ . Выявлен характер изменения деформативных, структурных и прочностных показателей в зависимости от возраста бетона, от циклического воздействия температур в интервале  $20...70$  °С и от интенсивности длительного нагружения.

Экспериментально определены численные значения коэффициентов  $m_1$  и  $m_2$  для уравнений нормирования величин условного критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_c^*$  цементного камня и песчаных композитов разных составов на трех разновидностях кварцевого песка (стандартном, речном и овражном) в зависимости от предела прочности на растяжение при изгибе  $R_{пу}$  и уровня расположения параметрической точки  $R_T^v$ .

Показано, что применение в оптимальных количественных дозировках как пластифицирующих добавок СП С-3 и ПДО-М, так и ускоряюще-противоморозной – УПМД, является весьма эффективным физико-химическим методом воздействия на формирование микро- и макроструктуры цементного бетона, определяющей параметры его разрушения, что открывает новые технологические возможности в повышении качества конструкционной прочности бетонов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

### К введению и главе 1

1. Берг, О.Я. Физические основы теории прочности бетона и железобетона [Текст] / О.Я. Берг. – М., Госстройиздат, 1962. – 96 с.
2. Гвоздев, А.А Прочность, структурные изменения и деформация бетона [Текст] / А.А Гвоздев [и др.]; под ред. А.А. Гвоздева. – М. 1978. – 297 с.
3. Эванс, А.Г. Конструкционная керамика [Текст] / А.Г. Эванс, Т.Г. Лэнгдон. – М.: Металлургия, 1980. – 256 с.
4. Белл, Дж.Ф. Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел. Ч. 1. [Текст] / Дж.Ф. Белл. – М.: Наука, 1984. – 597 с.
5. Ли, Ф.М. Химия цемента и бетона [Текст] / Ф.М. Ли. – М.: Госстройиздат. 1961. – 427 с.
6. Байков, А.А. Собрание трудов. Т. 5 [Текст] / А.А. Байков. – М.: Изд-е Академии наук СССР, 1948.
7. Мчедлов-Петросян, О.П. Структурообразование и твердение [Текст] / О.П. Мчедлов-Петросян // Технологическая механика бетонов: сб. науч. тр. – Рига, 1988. – С. 85-94.
8. Пауэрс, Т.К. Физическая структура цементного теста // Химия цементов [Текст] / Т.К. Пауэрс; под ред. Х.Ф.У. Тейлора. – М.: Стройиздат, 1969. – С. 300-319.
9. Пауэрс, Т.К. Физические свойства цементного теста и камня [Текст] / Т.К. Пауэрс // IV Междунар. конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1964. – 150 с.
10. Powers T.C., Brownyard T.L. Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste // Proc. Amer/ Concrete Inst., 1947, Vol.43, pp. 469-504.
11. Сегалова, Е.Е. Современные физико-химические представления о процессах твердения минеральных вяжущих веществ [Текст] / Е.Е. Сегалова, П.А. Ребиндер // Строительные материалы. – 1960. – №1. – С. 21-26.
12. Полак, А.Ф. Кинетика структурообразования цементного камня [Текст] / А.Ф. Полак // VI Междунар. конгресс по химии цемента. Т. II. Гидратация и твердение цемента. Кн. I. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 64-68.
13. Brunauer S. The structure of hardened Portland cement paste and concrete // 8<sup>th</sup> Silikonf. Budapest: Akad. Kiado, 1966, pp. 206-230.
14. Вернигорова, В.Н. Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция в композиционных материалах на основе системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  [Текст] / В.Н. Вернигорова. – Пенза: ПГУАС, 2001. – 394 с.
15. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона [Текст] / И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
16. Бабков, В.В. Структурообразование и разрушение цементных бетонов [Текст] / В.В. Бабков, В.Н. Мохов, С.М. Капитонов, П.Г. Комохов. – Уфа: Уфимский полиграфкомбинат, 2002. – 376 с.

17. Баженов, Ю.М. Технология бетона [Текст] / Ю.М. Баженов. – М.: АСВ, 2002. – 500 с.
18. Баженов, Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны [Текст] / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников. – М.: АСВ, 2006. – 368 с.
19. Грушко, И.М. Повышение прочности и выносливости бетона [Текст] / И.М. Грушко, А.Г. Ильин, Э.Д. Чихладзе. – Харьков, 1986. – 147 с.
20. Десов, А.Е. Вибрированный бетон [Текст] / А.Е. Десов. – М.: Стройиздат, 1956. – 227 с.
21. Лермит, Р. Проблемы технологии бетона [Текст] / Р. Лермит. – М.: Стройиздат, 1959. – 292 с.
22. Мчедлов-Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов [Текст] / О.П. Мчедлов-Петросян. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.
23. Шестоперов, С.В. Технология бетона [Текст] / С.В. Шестоперов. – М.: Стройиздат, 1977. – 429 с.
24. Ямбор, Я.Я. Структура фазового состава и прочность цементных камней [Текст] / Я.Я. Ямбор // VI Междунар. конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2, кн. 1. – С. 315-321.
25. Тейлор, Х.Ф.У. Химия цементов [Текст] / Х.Ф.У. Тейлор. – М.: Стройиздат, 1969. С. 3-17.
26. Лохер, Ф.В. Исследование механизма гидратации цемента [Текст] / Ф.В. Лохер, В. Рихартц // VI Междунар. конгресс по химии цемента. Т. II, кн. I. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 123-133.
27. Сычев, М.М. Химия отвердевания и формирования прочностных свойств цементного камня [Текст] / М.М. Сычев // Цемент. – 1978. – №9. – С. 4-6.
28. Штакельберг, Д.И. Термодинамика структурообразования водно-силикатных дисперсных материалов [Текст] / Д.И. Штакельберг. – Рига: Зинатне, 1984. – 200 с.
29. Ефремов, И.Ф. Некоторые вопросы механизма твердения цементных паст [Текст] / И.Ф. Ефремов, М.М. Сычев, О.М. Розенталь // ЖПХ. – 1973. – Т. 16. – №2. – С. 261-265.
30. Шейкин, А.Е. Об установлении структуры цементного камня [Текст] / А.Е. Шейкин // III Всесоюзное совещание по химии цемента. – М., 1956. – С. 442-445.
31. Ефремов, И.Ф. О силах межчастичного взаимодействия в твердеющих цементных пастах [Текст] / И.Ф. Ефремов, М.М. Сычев // Гидратация и твердение цемента. – Челябинск, 1973. – Вып. 2. – С. 54-58.
32. Сычев, М.М. Твердение вяжущих веществ [Текст] / М.М. Сычев. – Л., 1974. – 80 с.
33. Бакшутлов, В.С. Закономерные и не закономерные сростки в твердеющем цементном камне [Текст] / В.С. Бакшутлов, Ю.М. Бутт, В.В. Тимашов, В.В. Илюхин // Исследование процессов образования дисперсных структур. – Минск, 1971. – С. 56-64.



34. Бутт, Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах [Текст] / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. – М.: Стройиздат, 1965. – 223 с.
35. Полак, А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ [Текст] / А.Ф. Полак. – М.: Стройиздат, 1966. – 208 с.
36. Полак, А.Ф. Механизм и кинетика твердения цементного камня [Текст] / А.Ф. Полак, В.Б. Ратинов // Цемент. – 1974. – №9. – С. 15-17.
37. Ратинов, В.Б. Механизм гидратации вяжущих веществ и некоторые вопросы формирования прочности цементного камня [Текст] / В.Б. Ратинов // Твердение цементов. – Уфа: НИИПромстрой, 1974. – С. 30-35.
38. Ратинов, В.Б. Современные воззрения на процессы твердения портландцемента и пути их интенсификации [Текст] / В.Б. Ратинов, А.Е. Шейкин. – М.: Стройиздат, 1965. – 35 с.
39. Черкинский, Ю.С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ [Текст] / Ю.С. Черкинский. – Л.: Химия, 1967. – 224 с.
40. Журавлев, В.Ф. Химия вяжущих веществ [Текст] / В.Ф. Журавлев. – М.: Госхимиздат, 1951.
41. Мощанский, Н.А. Труды совещания по химии цемента [Текст] / Н.А. Мощанский. – М.: Промстройиздат, 1956. – 168 с.
42. Капранов, В.В. Твердение вяжущих веществ и изделий на их основе [Текст] / В.В. Капранов. – Челябинск: Южно-Уральское книжное изд-во, 1976. – 191 с.
43. Комохов, П.Г. Механико-энергетические аспекты процессов гидратации, твердения и долговечности цементного камня [Текст] / П.Г. Комохов // Цемент. – 1987. – № 2. – С. 20-22.
44. Бутт, Ю.М. Технология вяжущих веществ [Текст] / Ю.М. Бутт, С.Д. Огороков, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1965. – 620 с.
45. Шпынова, Л.Г. Механизм и долговечность действия некоторых добавок на свойства портландцемента [Текст] / Л.Г. Шпынова, И.И. Никонец, М.В. Мельник, С.К. Мельник // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1979. – Т. 2. – Вып. 3. – С. 344-349.
46. Райхель, Б. Бетон. Ч. 1. [Текст] / Б. Райхель, Д. Конрад; пер. с нем. – М.: Стройиздат, 1979. – 112 с.
47. Советский энциклопедический словарь [Текст]. – М.: Советская энциклопедия, 1980. – 1600 с.
48. Taylor H.F.W. 27<sup>th</sup> Congress of Industrial Chemistry, Brussels. 1954. – p. 363.
49. Екобори, Т. Физика и механика разрушения и прочности твердых тел [Текст] / Т. Екобори. – М.: Металлургия, 1971. – 264 с.
50. Никитенко, В.И. Исследования характеристик индивидуальных дислокаций и их влияние на физические свойства полупроводников [Текст] / В.И. Никитенко // Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структуры в полупроводниках. – Новосибирск, 1969. – Ч. 1. – Кн. 2. – С. 195-199.
51. Шпынова, Л.Г. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня [Текст] / Л.Г. Шпынова [и др.]. – Львов: Вища школа, 1981. – 159 с.

52. Уманский, Я.С. Рентгенография металлов [Текст] / Я.С. Уманский. – М.: Металлургия, 1967. – 159 с.
53. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов [Текст] / Л.И. Миркин. – М.: Машгиз., 1961. – 413 с.
54. Браун, Т. Химия – в центре наук [Текст] / Т. Браун, Г.Ю. Лемей: в 2-х частях; пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – Ч. 2. – 520 с.
55. Добролюбов, Г. Прогнозирование долговечности бетона с добавками [Текст] / Г. Добролюбов, В.Г. Ватинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1983. – 213 с.
56. Карпиелов, С.С. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива [Текст] / С.С. Карпиелов, В.Г. Батраков, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 1999. – №6. – С. 6-10.
57. Czarneski, L. Domieszki do betonu. Możliwosci i ograniczenia. Budownictwo, technologia, architektura, 2003. №3, pp. 4-6.
58. Kusharska, L. Tradycyjne i wspolczone domieszki do betonu zwnijszajate ilose wody zarobowej. Cement – Wapno – Beton, 2000. №2. pp.46-61.
59. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны [Текст] / В.Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1990. – 395 с.
60. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика [Текст] / В.Г. Батраков. – 2-е изд. – М.: Стройиздат, 1998. – 768 с.
61. Вовк, А.И. Суперпластификаторы в бетоне: анализ химии процессов [Текст] / А.И. Вовк // Технологии бетонов. – 2007. – №2. – С. 8-9. Ч. 1; 2007. – №3. – С. 12-14. Ч. 2; 2007. – №4. – С. 8...9. Ч. 3.
62. Иванов, Ф.М. Добавки в бетон и перспективы применения суперпластификаторов [Текст] / Ф.М. Иванов // Бетоны с эффективными суперпластификаторами. – М.: НИИЖБ, 1979. – С. 6-21.
63. Добавки в бетон [Текст]: справочное пособие / под ред. В.С. Рамачандрана. – М.: Стройиздат, 1988. – 571 с.
64. Калашников, В.И. Основы пластифицирования минеральных дисперсных систем для производства строительных материалов [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук в форме науч. докл. / В.И. Калашников. – Воронеж, 1996. – 89 с.
65. Каприелов, С.С. Влияние состава органоминеральных модификаторов бетона серии «МБ» на их эффективность [Текст] / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 2001. – №5. – С. 11-15.
66. Косухин, М.М. Теоретические аспекты механизма действия суперпластификаторов [Текст] / М.М. Косухин, Н.А. Шаповалов // Бетон и железобетон. – 2006. – №3. – С. 25-27.
67. Несветаев, Г.В. Эффективность применения суперпластификаторов в бетонах [Текст] / Г.В. Несветаев // Строительные материалы. – 2006. – №10. – С. 23-25.
68. Применение суперпластификаторов в бетоне [Текст]. – М., 1982. – Вып. 2, 59 с. (Обзор. информ. ВНИИИС. Сер. строит. матер. и изд.).
69. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон [Текст] / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 186 с.

70. Ушеров-Маршак, А.В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы [Текст] / А.В. Ушеров-Маршак // Строительные материалы. – 2006. – №10. – С. 8-12.
71. Фаликман, В.Р. Новое поколение суперпластификаторов [Текст] / В.Р. Фаликман, А.Я. Вайнер, Н.Ф. Башлыков // Бетон и железобетон. – 2000. – №5. – С. 5-7.
72. Глеккель, Ф.А. Физико-химические основы применения добавок к минеральным вяжущим [Текст] / Ф.А. Глеккель. – Ташкент, 1975. – 158 с.
73. Калашников, В.И. Через рациональную реологию в будущее бетонов [Текст] / В.И. Калашников // Технология бетонов. – 2007. – №5. – С. 8-10; 2007. – №6. – С. 8-11; 2008. – №1. – С. 22-26.
74. Химические и минеральные добавки в бетон [Текст] / под ред. А.Ушерова-Маршака. – Харьков: Колорит, 2005. – 285 с.
75. Красильников, К.Г. Физико-химия собственных деформаций цементного камня [Текст] / К.Г. Красильников, Л.В. Никитина, Н.Н. Скоблинская. – М., 1980. – 256 с.
76. Макридин, Н.И. О структурообразовании цементного камня [Текст] / Н.И. Макридин, А.П. Прошин, В.Н. Вернигорова, И.Н. Максимова // Современные проблемы строительного материаловедения: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Самара, 1995. – Ч. 1. – С. 7-10.
77. Фрейсинэ, Е. Переворот в технике бетона [Текст] / Е. Фрейсинэ. – М., 1938. – 258 с.
78. Шейкин, А.Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня [Текст] / А.Е. Шейкин. – М., 1974. – 192 с.
79. Бернал, Дж.Д. Роль воды в кристаллических веществах [Текст] / Дж.Д. Бернал // Успехи химии. – 1956. – Т. XXV. – Вып. 5. – С. 643.
80. Бернал, Дж.Д. Структура продуктов гидратации цемента [Текст] / Дж.Д. Бернал // Третий Междунар. конгресс по химии цемента. – М., 1960. – С. 137-176.
81. Тейлор, Ф.У. Кристаллохимия продуктов гидратации портландцемента [Текст] / Ф.У. Тейлор // Шестой Междунар. конгресс по химии цемента. – М., 1976. – Т. 2. – Кн. 1. – С. 192-207.
82. Kalousek G.L. // ACI-Journal, 1954. № 26. p. 233
83. Feldman R.F., Sereda P.I. // J. Appl. Chem. 1964/ <sup>1</sup>14. p. 87.
84. Десов, А.Е. Некоторые вопросы теории усадки бетона [Текст] / А.Е. Десов, К.Г. Красильников, З.Н. Цилосани // Ползучесть и усадка бетона и железобетонных конструкций. – М., 1976. – С. 41-49.
85. Chujo K., Kondo M. // Mater. and Struct, 1969. № 7. p. 23.
86. Powers T.C. // Mater. and Struct, 1968. № 6. p. 487.
87. Федоров, А.Е. Физико-химические основы процессов развития напряжений и деформаций в цементном камне и их влияние на структуру, свойства и долговечность бетона [Текст]: автореф. дис. ...д-ра техн. наук / А.Е. Федоров. – М., 1984. – 22 с.

88. Подвальный, А.М. Определение величины собственных деформаций в бетонном агломерате на различных структурных уровнях [Текст] / А.М. Подвальный // Заводская лаборатория. – 1973. – № 10. – С. 1204.
89. Соломатов, В.И. Элементы общей теории композиционных строительных материалов [Текст] / В.И. Соломатов // Изв. вузов. Сер. Строительство и архитектура. – 1982. – №4. – С. 56-61.
90. Симонов, М.З. Основы технологии легких бетонов [Текст] / М.З. Симонов. – М., 1973. – 584 с.
91. Hsu T.T.S., Slate F.O., Sturman G.M. and Winter G. Microcracking of plain concrete and shape of the stress-strain curve // AC-Journal. 1963. Feb.
92. Десов, А.Е. Некоторые вопросы структуры, прочности и деформации бетонов [Текст] / А.Е. Десов // Структура, прочность и деформации бетонов. – М.: Стройиздат, 1966. – С. 4-58.
93. Пирадов, А.Б. Конструктивные свойства легкого бетона и железобетона [Текст] / А.Б. Пирадов. – М.: Стройиздат, 1973. – 136 с.
94. Иванов, И.А. Легкие бетоны на искусственных пористых заполнителях [Текст] / И.А. Иванов. – М.: Стройиздат, 1993. – 183 с.
95. Структура, деформативность прочность и критерии разрушения цементных композитов [Текст] / Н.И. Макридин [и др.]; под ред. В.И. Соломатова. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2001. – 280 с.
96. Саталкин, А.В. Раннее нагружение бетона и железобетона в мостостроении [Текст] / А.В. Саталкин, Б.А. Сенченко. – М.: Автотрансиздат, 1956. – 216 с.
97. Столяров, Я.В. Введение в теорию железобетона [Текст] / Я.В. Столяров. – М.: Госстройиздат, 1941. – 234 с.
98. Материаловедение [Текст] / под ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
99. Берг, О.Я. Физические основы теории прочности бетона и железобетона [Текст] / О.Я. Берг. – М.: Госстройиздат, 1962. – 96 с.
100. Берг, О.Я. Разрушение контакта между заполнителем и раствором при сжатии бетона. [Текст] / О.Я. Берг, Н.Г. Хубова, Е.Н. Щербаков // Изв. вузов. Сер. “Строительство и архитектура”. – 1972. – №8. – С. 12-15.
101. Конторова, Т.А. Статистическая теория хрупкой прочности реальных кристаллов [Текст] / Т.А. Конторова, Я.И. Френкель // ЖТФ. – 1941. – Т. XI. – Вып. 3. – С. 543-548.
102. Мальцев, К.А. Учет несплошности бетона при построении теорий прочности [Текст] / К.А. Мальцев, А.П. Пак. – Л.: Известия ВНИИТ, 1966. – Т.80. – С. 189-195.
103. Мальцев, К.А. О характере разрушения бетона при сжатии и растяжении [Текст] / К.А. Мальцев, Л.А. Ширяева // Труды координационного совещания по гидротехнике. – Л.: Энергия, 1973. – Вып.82. – С. 231-236.
104. Седрамян, Л.Т. Элементы статистической теории деформирования и разрушения хрупких материалов [Текст] / Л.Т. Седрамян. – Ереван: Айастан, 1968. – 143 с.

105. Чечулин, Б.Б. К статистической теории хрупкой прочности [Текст] / Б.Б. Чечулин // ЖТФ. – 1954. – Т. XXIV. – Вып. 2. – С. 717-723.
106. Баженов, Ю.М. Зависимость трещиностойкости бетона от его структуры [Текст] / Ю.М. Баженов [и др.] // Энергетическое строительство. – 1978. – №7. – С. 16-19.
107. Баженов, Ю.М. Прочность цементных бетонов с позиций механики разрушения [Текст] / Ю.М. Баженов [и др.] // Строительство и архитектура Узбекистана. – 1976. – №2. – С. 5-8.
108. Гузеев, Е.А. Анализ разрушения бетона по полностью равновесным диаграммам деформирования [Текст] / Е.А. Гузеев, Л.А. Сейланов, В.И. Шевченко // Бетон и железобетон. – 1985. – №10. – С. 10-11.
109. Ентов, В.М. О роли структуры материала в механике разрушения [Текст] / В.М. Ентов // МТТ. – 1976. – №3. – С. 110-118.
110. Зайцев, Ю.В. Механика разрушения для строителей [Текст] / Ю.В. Зайцев. – М.: Высшая школа, 1991. – 288 с.
111. Зайцев, Ю.В. Моделирование деформаций и прочности бетона методами механики разрушения [Текст] / Ю.В. Зайцев. – М.: Стройиздат, 1982. – 196 с.
112. Зайцев, Ю.В. К нормированию значений  $K_{1c}$  для мелкозернистых бетонов [Текст] / Ю.В. Зайцев, М.Б. Казацкий, Г.Ф. Цаава // Бетон и железобетон. – 1984. – № 6. – С. 23-24.
113. Комохов, П.Г. Механико-технологические основы торможения процессов разрушения бетонов ускоренного твердения [Текст]: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / П.Г. Комохов. – Л., 1979. – 38 с.
114. Красновский, Р.О. Методы изучения медленного роста трещин в бетоне [Текст] / Р.О. Красновский, К.Л. Ковлер // Бетон и железобетон. – 1984. – №12. – С. 34-36.
115. Макридин, Н.И. Дисперсно-кристаллитная структура и параметры разрушения цементного камня [Текст] / Н.И. Макридин, В.Н. Вернигорова, И.Н. Максимова, Н.В. Фомина // Материалы XXIX НТК Пензенской ГАСА. – Пенза, 1997. – С. 87-89.
116. Макридин, Н.И. Экспериментальная оценка энергетики трещинообразования бетона методом акустической эмиссии [Текст] / Н.И. Макридин, В.И. Калашников, В.С. Демьянова // Проблемы прочности материалов и сооружений на транспорте. – СПб., 1995. – С. 48-50.
117. Макридин, Н.И. К вопросу оптимизации структуры и свойств бетона [Текст] / Н.И. Макридин, А.П. Прошин, И.Н. Максимова, Б.Б. Второв // Современные проблемы строительного материаловедения. Ч. 3. Перспективные направления в теории и практике минеральных вяжущих веществ и материалов на их основе. – Казань, 1996. – С. 70-72.
118. Макридин, Н.И. Влияние добавки суперпластификатора С-3 на характер разрушения высокопрочного бетона [Текст] / Н.И. Макридин, В.И. Соломатов, В.П. Панченко // Вопросы атомной науки и техники; сер. Проектирование и строительство, 1986. – Вып.1 (22). – С. 47-54.

119. Пак, А.П. Исследование трещиностойкости бетона с позиций механики разрушения [Текст] / А.П. Пак // Бетон и железобетон. – 1985. – №8. – С. 41-43.

120. Панасюк, В.В. Оценка трещиностойкости цементного бетона по вязкости разрушения [Текст] / В.В. Панасюк, Л.Т. Бережницкий, В.М. Чубриков // Бетон и железобетон. – 1981. – №2. – С. 19-20.

121. Первушин, Г.Н. Проблемы трещиностойкости облегченных цементных материалов [Текст] / Г.Н. Первушин, Д.В. Орешкин. – Ижевск: Ижевский ГТУ, 2003. – 212 с.

122. Тамуж, В.П. Микромеханика разрушения полимерных материалов [Текст] / В.П. Тамуж, В.С. Куксенко. – Рига, 1979. – 294 с.

123. Чернышов, Е.М. Структурные факторы управления сопротивлением разрушению силикатных автоклавных материалов при силовом нагружении [Текст] / Е.М. Чернышов, Е.И. Дьяченко // Эффективные композиты. – Воронеж, 1989. – С. 75-79.

124. Чернышов, Е.М. Условия управления трещино-стойкостью силикатных автоклавных материалов с позиций механики разрушения [Текст] / Е.М. Чернышов, Е.И. Дьяченко // Долговечность конструкций из автоклавных бетонов: тез. докл. VI Респуб. конф. – Таллинн, 1987. – Ч. I. – С. 146-149.

125. Шевченко, В.И. Энергетический подход к оценке вязкости разрушения цементного камня и бетона [Текст] / В.И. Шевченко // Бетон и железобетон. – 1985. – №1. – С. 35-36.

126. Щуров, А.Ф. Дисперсно-кристаллитная структура и прочность пористых силикатных материалов [Текст]: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / А.Ф. Щуров. – Горький, 1978. – 45 с.

127. Ягуст, В.И. О границах области применимости линейной механики разрушения к бетону [Текст] / В.И. Ягуст // Бетон и железобетон. – 1982. – №6. – С. 25-26.

128. Гордон, Дж. Почему мы не проваливаемся сквозь пол [Текст] / Дж. Гордон. – М.: Мир, 1971. – 272 с.

129. Надаи, А. Пластичность и разрушение твердых тел [Текст] / А. Надаи. – М.: Мир, 1954. – 430 с.

130. Скрамтаев, Б.Г. Легкие бетоны [Текст] / Б.Г. Скрамтаев, М.П. Элинзон. – М.: Госстройиздат, 1956. – 156 с.

131. Журков, С.Н. Физические основы прочности [Текст] / С.Н. Журков // Наука и человечество. – М., 1973. – С. 177-193.

132. Регель, В.Р. Кинетическая природа прочности твердых тел [Текст] / В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.В. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 376 с.

133. Половников, П.В. Исследование природы разрушения бетона при статическом нагружении [Текст]: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / П.В. Половников. – Л., 1982. – 13 с.

134. Грешников, В.А. Акустическая эмиссия [Текст] / В.А. Грешников, Ю.Б. Дробот. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 272 с.

135. Владимиров, В.И. Физическая природа разрушения металлов [Текст] / В.И. Владимиров. – М.: Металлургия, 1984. – 280 с.
136. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids. - Phil. Trans. Roy. Soc. of London, A221, 1921. pp. 163-197.
137. Кондо, Р. Фазовый состав затвердевшего цементного теста [Текст] / Р. Кондо, М. Даймон // VI Междунар. конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т.2. – Кн.1. – С. 244-257.
138. Ларионова, З.М. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона [Текст] / З.М. Ларионова, Л.В. Никитина, В.Р. Гарашин. – М.: Стройиздат, 1977. – 262 с.
139. Полак, А.Ф. Математическая модель структуры полидисперсной системы [Текст] / А.Ф. Полак, В.В. Бабков, Ю.Ф. Драган, В.Н. Мохов // В кн.: Гидратация и твердение вяжущих. – Уфа, 1978. – С. 3-11.
140. Полак, А.Ф. Прочность цементного камня [Текст] / А.Ф. Полак, В.В. Бабков, В.Н. Мохов // Гидратация и твердение вяжущих. – Уфа, 1978. – С. 56-69.
141. Полак, А.Ф. Возникновение фазы гидрата [Текст] / А.Ф. Полак, В.М. Кравцов, Ю.Г. Нуриев // В кн.: Гидратация и твердение вяжущих. – Уфа, 1978. – С. 11-19.
142. Сегалова, Е.Е. Возникновение кристаллизационных структур твердения и условия развития их прочности [Текст] / Е.Е. Сегалова, П.А. Ребиндер // Новое в химии и технологии цемента. – М., 1962. – С. 202-213.
143. Черепанов, Г.П. Механика хрупкого разрушения [Текст] / Г.П. Черепанов. – М.: Наука, 1974. – 640 с.
144. Ахвердов, И.Н. О научных проблемах в области легких бетонов [Текст] / И.Н. Ахвердов // Аглопорит и аглопоритобетон. – Минск, 1964. – С. 136-144.
145. Бабков В.В., Мохов В.Н., Полак А.Ф. Механика разрушения и прочность кристаллизационного сростка [Текст] / В.В. Бабков, В.Н. Мохов, А.Ф. Полак // Гидратация и структурообразование неорганических вяжущих. – М.: НИИЖБ, 1977. – С. 39-50.
146. Бартенев, Г.М. Сверхпрозрачные и высокопрочные неорганические стекла [Текст] / Г.М. Бартенев. – М., Стройиздат, 1974. – 238 с.
147. Перцев, Н.В. Физико-химическое влияние среды на процессы деформации, разрушения и обработки твердых тел (Обзор) [Текст] / Н.В. Перцев, Е.Д. Шукин // Физика и химия обработки материалов. – М., 1970. – №2. – С. 60-82.
148. Бутт, Ю.М. Влияние состава цемента и условий твердения на формирование структуры цементного камня [Текст] / Ю.М. Бутт, В.М. Колбасов // В кн.: VI МКХЦ. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – Кн. 1. – С. 281-283.
149. Бутт, Ю.М. Гидротермальная обработка бетона при атмосферном давлении [Текст] / Ю.М. Бутт [и др.]. – М.: Стройиздат, 1974. – 325 с.
150. Грудемо, А. Электронномикроскопические исследования портландцементного теста [Текст] / А. Грудемо // Химия цементов. – М.: Стройиздат, 1969. – С. 278-292.

151. Кондо, Р. Фазовый состав затвердевшего цементного теста [Текст] / Р. Кондо, М. Даймон // VI Международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т.2. – Кн.1. С. 244-257.
152. Сватовская, Л.Б. Активированное твердение цементов [Текст] / Л.Б. Сватовская, М.М. Сычев. – Л., Стройиздат, 1983. – 159 с.
153. Тейлор, Х.Ф.У. Кристаллохимия продуктов гидратации портланд-цемента [Текст] / Х.Ф.У. Тейлор // Шестой Междунар. конгресс по химии цемента. – М., 1976. – Т. 2. – Кн. 1. – С. 192-207.
154. Тейлор, Х.Ф.У. Гидросиликаты кальция [Текст] / Х.Ф.У. Тейлор // В кн.: Химия цементов. – М., Стройиздат, 1969. – С. 104-166.
155. Глазман, Ю.М. Фактор агрегативной устойчивости коллоидных дисперсий [Текст] / Ю.М. Глазман, Г.И. Фукс // Успехи коллоидной химии. – М.: Наука, 1973. – С. 140-158.
156. Ефремов, И.Ф. Закономерности взаимодействия коллоидных частиц [Текст] / И.Ф. Ефремов // Успехи коллоидной химии. – М.: Наука, 1973. – С. 130-140.
157. Зонтаг, Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем [Текст] / Г. Зонтаг, К. Штрэнге. – Л.: Химия, 1973. – 150 с.
158. Фукс, Г.И. Проблемы физикохимии контактных взаимодействий [Текст] / Г.И. Фукс // Исследования по физической химии контактных взаимодействий. – Уфа, Башиздат, 1971. – С. 3...10.
159. Капранов, В.В. Взаимодействие жидкой и твердой фаз в процессе гидратации цемента [Текст] / В.В. Капранов // В кн.: VI Междунар. конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т.2. – Кн.1. – С. 80-84.
160. Макридин, Н.И. Физико-химические аспекты влияния суперпластификатора С-3 на структурообразование цементных систем [Текст] / Н.И. Макридин, В.Н. Вернигорова. – Пенза: ПДНТП, 1990. – 24 с.
161. Irwin, G.R. Fracture: Handbuch der Physik, v.6. – Berlin: Springer verlag, 1958. – 551 p.
162. Orowan, E. Energy criteria of fracture. – Wel. Res. Suppl., v.20, 1955. pp. 157-172.
163. Броек, Д. Основы механики разрушения [Текст] / Д. Броек. – М.: Высшая школа, 1980. – 368 с.
164. Ленг, Ф.Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в хрупкой матрице [Текст] / Ф.Ф. Ленг // Композиционные материалы. Т.5. Разрушение и усталость; под ред. Г.П. Черепанова; пер. с англ. – М.: Мир, 1978. С. 11-57.
165. Davidge R.W., Evans A.G. Mater. Sci. and Eng., 6, 281, 1970. pp. 35-43.
166. Lange F.F. J. Amer. Ceram. Soc., 54, 614, 1971. pp. 187-194.
167. ГОСТ 29167-91. Бетоны. Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 18 с.

## **К главе 2**

1. Макридин, Н.И. Особенности фазового состава гидросиликатов кальция в зависимости от вида суперпластификатора [Текст] / Н.И. Макридин,



В.Н. Вернигорова, И.Н. Максимова, Ю.В. Овсяюкова // Известия вузов. Строительство. – 2009. – № 6. – С. 11-17.

2. Макридин, Н.И. Калашников В.И. О роли процедуры дозирования и перемешивания компонентов цементной композиции [Текст] / Н.И. Макридин, В.И. Калашников // Теория и практика применения суперпластификаторов в композиционных строительных материалах. – Пенза, 1991. – С. 31-32.

3. Невилль, А.М. Свойства бетона [Текст] / А.М. Невилль; пер. с англ. – М., 1972. – 344 с.

4. Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих материалов [Текст] / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М., 1989. – 384 с.

5. Бобрышев, А.Н. Явление сомоорганизации в твердеющих цементных системах [Текст] / А.Н. Бобрышев, Н.И. Макридин, В.И. Соломатов. – Пенза, 1990. – 34 с.

6. Вернигорова, В.Н. Математическое моделирование колебательных процессов в системе  $\text{CaO-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$  [Текст] / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин // Изв. вузов. Сер. Строительство. – 1998. – №1. – С. 38-41.

7. Макридин, Н.И. О структурообразовании цементных композиций в присутствии суперпластификатора С-3 [Текст] / Н.И. Макридин, В.Н. Вернигорова // Шестая Нац. конф. с междунар. участием по механике и технологии композиционных материалов. – София, 1991. – С. 4.

8. Макридин, Н.И. Физико-химические аспекты влияния суперпластификатора С-3 на структурообразование цементных систем [Текст] / Н.И. Макридин, В.Н. Вернигорова. – Пенза: ПДНТП, 1990. – 24 с.

9. Макридин, Н.И. О структурообразовании цементного камня [Текст] / Н.И. Макридин, А.П. Прошин, В.Н. Вернигорова, И.Н. Максимова // Современные проблемы строительного материаловедения; материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Самара, 1995. – Ч. 1. – С. 7-10.

10. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона [Текст] / И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.

11. Вернигорова, В.Н. Концентрационные автоколебания в системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  в присутствии добавок [Текст] / В.Н. Вернигорова, П.Р. Таубе // ЖФХ. – 1979. – Т. 53. – №4. – С. 966-968.

12. Рекомендации по применению ускоряющее-пластифицирующей добавки ПДО-М в производстве сборного и монолитного железобетона [Текст] / В.И. Калашников [и др.]. – М. – Пенза: Пензенский ИСИ, НИИЖБ Госстроя СССР, 1989. – 16 с.

13. Вернигорова, В.Н. ЖФХ [Текст] / В.Н. Вернигорова. – М., 1977. – Т.51. – Вып.6. – С. 1498-1499.

14. Американская картотека. ASTM. Crystallographic. Data For the Chleium Silicates. London, 1956.

15. Карнаухов, А.П. Геометрическое строение, классификация и моделирование дисперсных и пористых тел [Текст] / А.П. Карнаухов // Адсорбция и пористость. – М., 1976. – С. 7-15.

16. Ребиндер, П.А. Проблемы образования дисперсных систем и структур в этих системах; физико-химическая механика дисперсных структур и

твердых тел [Текст] / П.А. Ребиндер // Современные проблемы физической химии. – М., 1968. – Т. 3. – С. 334-414.

17. Макридин, Н.И. Дисперсно-кристаллитная структура и параметры разрушения цементного камня [Текст] / Н.И. Макридин, В.Н. Вернигорова, И.Н. Максимова, Н.В. Фомина // Материалы ХХІХ НТК Пензенской ГАСА. – Пенза, 1997. – С. 87-89.

### **К главе 3**

1. Инструкция. Прибор для измерения коэффициента внутреннего трения типа ИКВТ-2 [Текст]. – Л.: ЛЭТИ, 1967. – 32 с.

2. Грешников, В.А. Акустическая эмиссия [Текст] / В.А. Грешников, Ю.Б. Дробот. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 272 с.

3. Муравин, Г.Б. Акустическая эмиссия при деформировании бетона [Текст] / Г.Б. Муравин, Г.С. Павловская, А.Д. Лиходько // Дефектоскопия. – 1982. – №12. – С. 3...13.

4. Баранов, В.М. Акустико-эмиссионные приборы ядерной энергетики [Текст] / В.М. Баранов, К.И. Молодцов. – М., Атомиздат, 1980. – 144 с.

5. Иванов, В.И. Акустико-эмиссионный контроль сварки и сварных соединений [Текст] / В.И. Иванов, В.М. Белов. – М., Машиностроение, 1981. – 184 с.

6. Gerberich W.W., Hartbower C.E. Some observations on stress wave emission and a measure of crack growth. - Jnt. J. Fracture Mech, 1967, v.3, p. 187...192.

7. Воробьев, В.А. Метод и автоматическая установка для определения поверхностной энергии хрупких материалов по акустической эмиссии [Текст] / В.А. Воробьев, М.Д. Мосесов, В.П. Попов // Дефектоскопия. – 1978. – №10. – С. 78...82.

8. Вознесенский, В.А. Современные методы оптимизации композитных материалов [Текст] / В.А. Вознесенский [и др.]. – Киев: Будивельник, 1983. – 144 с.

9. Макридин, Н.И. Затравки структурообразования цементного камня и его механическая прочность [Текст] / Н.И. Макридин, И.Н. Максимова, Ю.В. Овсяюкова, П.А. Лапин // Сырьевые ресурсы регионов и производство на их основе строительных материалов: материалы Всероссийской НТК. – Пенза: ПДЗ, 2007. – С. 188-193.

10. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон [Текст] / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 186 с.

11. Макридин, Н.И. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня. Ч. 1 [Текст] / Н.И. Макридин, И.Н. Максимова, Ю.В. Овсяюкова // Строительные материалы. – 2010. – № 10. – С. 74-77.

12. Сычев, М.М. Некоторые вопросы химии бетона и цементного камня [Текст] / М.М. Сычев. – ЖПХ АН СССР, 1981. – Т. LIV. – №9. – С. 2036-2043.

13. Мчедлов-Петросян, О.П. Структурообразование и твердение [Текст] / О.П. Мчедлов-Петросян // Технологическая механика бетонов: сб. науч. тр. – Рига, 1988. – С. 85-94.

14. Гениев, Г.А. Практический метод расчета длительной прочности бетона [Текст] / Г.А. Гениев // Бетон и железобетон. – 1995. – №4. – С. 25-27.
15. Калашников, В.И. Перспективы использования реакционно-порошковых сухих бетонных смесей в строительстве [Текст] / В.И. Калашников // Строительные материалы. – 2009. – № 7. – С. 59-61.
16. Ушеров-Маршак, А.В. Товарный бетон – тема бетоноведения и проблема технологии бетона [Текст] / А.В. Ушеров-Маршак // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 5-8.
17. Гузеев, Е.А. Разрушение бетона и его долговечность [Текст] / Е.А. Гузеев [и др.]. – Минск: Тыздзень, 1997. – 170 с.
18. Панасюк, В.В. Оценка трещиностойкости цементного бетона по вязкости разрушения [Текст] / В.В. Панасюк, Л.Т. Бережницкий, В.М. Чубриков // Бетон и железобетон. – 1981. – №2. – С. 19-20.
19. Баженов, Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны [Текст] / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников. – М.: АСВ, 2006. – 368 с.
20. Макридин, Н.И. Метод акустической эмиссии в строительном материаловедении [Текст] / Н.И. Макридин, Е.В. Королев, И.Н. Максимова // Строительные материалы. – 2007. – № 3. – С. 25-27.
21. Макридин, Н.И. Структура, деформативность прочность и критерии разрушения цементных композитов [Текст] / Н.И. Макридин [и др.]; под ред. В.И. Соломатова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2001. – 280 с.
22. Макридин, Н.И. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня. Ч. 1 [Текст] / Н.И. Макридин, И.Н. Максимова, Ю.В. Овсюкова // Строительные материалы. – 2010. – № 10. – С. 74-77.
23. Макридин, Н.И. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня. Ч. 2 [Текст] / Н.И. Макридин, И.Н. Максимова, Ю.В. Овсюкова // Строительные материалы. – 2011. – №7. – С. 72-75.
24. Сычев, М.М. Твердение вяжущих веществ [Текст] / М.М. Сычев. – Л., 1974. – 80 с.
25. Ленг, Ф.Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в хрупкой матрице [Текст] / Ф.Ф. Ленг // Композиционные материалы. Т.5. Разрушение и усталость; под ред. Г.П. Черепанова; пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – С. 11-57.
26. Грешников, В.А. Акустическая эмиссия [Текст] / В.А. Грешников, Ю.Б. Дробот. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 272 с.
27. Макридин, Н.И. Влияние состава и строения растворной фазы керамзитобетона на ее несущую способность [Текст] / Н.И. Макридин, В.Л. Хвастунов // Повышение эффективности и применения цементных и асфальтовых бетонов в Сибири: межвузовский сб. – Новосибирск, 1978. – С. 22...30.
28. Методические рекомендации по определению прочностных и структурных характеристик бетонов при кратковременном и длительном нагружении [Текст]. – М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1976. – 56 с.

29. Писанко, Г.Н. Влияние макроструктуры бетона на процессы деформирования и разрушения при сжатии [Текст] / Г.Н. Писанко, Е.Н. Щербаков, Н.Г. Хубова // Бетон и железобетон. – 1972. – №8. – С. 31...33.

30. Соломатов, В.И. Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов [Текст] / В.И. Соломатов // Изв. вузов. – 1985. – №8. – С. 44...53.

31. Величко, Е.Г. О некоторых аспектах механики и физико-химии многокомпонентных цементных систем [Текст] / Е.Г. Величко, Ж.С. Белякова // Строительные материалы. – 1997. – №2. – С. 21...25.

32. Урьев, Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы [Текст] / Н.Б. Урьев. – М., 1980. – 486 с.

33. Бабков, В.В. Аспекты получения высокопрочного цементного камня [Текст] / В.В. Бабков, И.Ш. Каримов // Проблемы прочности материалов и сооружений на транспорте: тезисы докл. III Междунар. конф. – СПб., 1995. – С. 47...48.

34. Баженов, Ю.М. Технология бетона [Текст] / Ю.М. Баженов. – М.: АСВ, 2002. – 500 с.

35. Ленг, Ф.Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в хрупкой матрице [Текст] / Ф.Ф. Ленг // Композиционные материалы. Т.5. Разрушение и усталость; под ред. Г.П. Черепанова; пер. с англ. – М.: Мир, 1978. С. 11-57.

36. Ицкович, С.М. Технология заполнителей бетона [Текст] / С.М. Ицкович, Л.Д. Чумаков, Ю.М. Баженов. – М., 1991. – 272 с.

37. ГОСТ 24452-80. Бетоны. Методы определения призмочной прочности, модуля упругости и коэффициента Пуассона [Текст]. – М.: Изд-во стандартов. 1980. – 18 с.

38. ГОСТ 29167-91. Бетоны. Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 18 с.

39. Методические рекомендации по определению прочностных и структурных характеристик бетона при кратковременном и длительном нагружении [Текст]. – М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1976. – 56 с.

40. Гвоздев, А.А. Прочность, структурные изменения и деформация бетона [Текст] / А.А. Гвоздев [и др.] // Под ред. А.А. Гвоздева. М. 1978. – 297 с.

#### **К главе 4**

1. Виноградов, Б.Н. Петрография искусственных пористых заполнителей [Текст] / Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1972. – 135 с.

2. Павлов, В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики [Текст] / В.Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.

3. Баженов, Ю.М. Технология бетона [Текст] / Ю.М. Баженов. – М.: АСВ, 2002. – 500 с.

4. Симонов, М.З. Основы технологии легких бетонов [Текст] / М.З. Симонов. – М., 1973. – 584 с.

5. Макридин, Н.И. К исследованию свойств керамзита и керамзитобетона [Текст] / Н.И. Макридин, С.К. Нежданов // Всесоюзная конференция по легким бетонам: сб. №5. АИСМ. – Минск, 1970; Ереван, 1970. – С. 72-78.
6. Ivanow I.A., Makridin N.I. and Chernikova S.N. The deformability of artificial porovs aggregates in relation to the degree of their water saturation // International Congress on Lightweight Congrete. London. 1968, s. 22-24.
7. Иванов, И.А. Деформативные особенности искусственных пористых заполнителей [Текст] / И.А. Иванов, Н.И. Макридин // Строительные материалы. – 1968. – №3. – С. 15-16.
8. Иванов, И.А. Оценка остаточных напряжений в гранулах керамзита [Текст] / И.А. Иванов, Н.И. Макридин // Строительные материалы. – 1969. – №7. – С. 34-35.
9. Виноградов, Б.Н. Влияние режима обжига и охлаждения на фазовый состав, структуру и прочность аглопорита [Текст] / Б.Н. Виноградов, В.С. Фадеева, М.П. Элинзон // Сб. тр. ВНИИНСМ. – М.: Госстройиздат, 1961. – Вып. 4. – С. 27-30.
10. Будников, П.П. Повышение прочности керамзита методом катализируемой кристаллизации расплава [Текст] / П.П. Будников, А.А. Крупин, С.П. Онацкий, В.Т. Титовская // Строительные материалы. – 1967. – №10. – С. 8-11.
11. Шейкин, А.Е. К вопросу прочности, упругости и пластичности бетона [Текст] / А.Е. Шейкин // Тр. МИИТа. – 1946. – Вып. 69. – С. 31-39.
12. Иванов, И.А. Легкие бетоны на искусственных пористых заполнителях [Текст] / И.А. Иванов. – М.: Стройиздат, 1993. – 183 с.
13. Макридин, Н.И. Механические свойства керамзитового гравия при осевом сжатии [Текст] / Н.И. Макридин, В.А. Тяпкин // Строительные материалы. – 1977. – №9. – С. 26-28.
14. Макридин, Н.И. Механическое поведение конструкционного керамзитобетона при осевом сжатии [Текст] / Н.И. Макридин, И.Н. Максимова // Строительные материалы. – 2009. – №1. – С. 51-54.
15. Макридин, Н.И. Деформативные особенности конструктивного керамзитобетона при сжатии [Текст] / Н.И. Макридин, И.А. Иванов // Перспективы развития, производства и применения легких бетонов и конструкций из них: докл. II Всесоюзной конф. – Тбилиси: Госстрой Грузинской ССР, 1975. – С. 9-19.
16. Макридин, Н.И. Физико-механические свойства зерен керамзитового гравия при осевом растяжении [Текст] / Н.И. Макридин, В.Л. Хвастунов // Строительные материалы. – 1976. – №8. – С. 27-28.
17. Яворский, А.К. Методика исследования влияния качества керамзитового гравия на свойства керамзитобетона [Текст] / А.К. Яворский // Методы испытания пористых заполнителей легкобетонных смесей и легких бетонов на пористых заполнителях: сб. – М.: Стройиздат, 1967. – С. 37-41.
18. Иваненко, В.Н. Строительные материалы и изделия из кремнистых пород [Текст] / В.Н. Иваненко. – Киев: Будивельник, 1978. – 120 с.

19. Бужевич, Г.А. Легкие бетоны на искусственных пористых заполнителях из обожженных кремнистых пород (обзор) [Текст] / Г.А. Бужевич [и др.]. – М.: ЦИНИС Госстроя СССР, 1977. – 44 с.

20. Иванов, И.А. Исследование физико-механических свойств термолита из опоки [Текст] / И.А. Иванов, Н.И. Макридин, Л.Л. Волчек // *Керамзит и керамзитобетон: сб. тр.* – М.: ВНИИСтром, 1979. – №12. – С. 90-94.

21. Прошин, А.П. О параметрах разрушения горных пород – заполнителей бетона [Текст] / А.П. Прошин, Н.И. Макридин, И.Н. Максимова // *Вестник ВРО РААСН.* – Н.Новгород, 1998. – Вып. 2. – С. 158-165.

22. Макридин, Н.И. Комплексная оценка механического поведения заполнителей бетона из горных пород [Текст] / Н.И. Макридин, Ю.П. Скачков, И.Н. Максимова, И.А. Суров // *Региональная архитектура и строительство.* – 2012. – №3(14). – С.18-25.

23. Макридин, Н.И. Комплексная оценка механического поведения заполнителей бетона из горных пород. Ч. 2. Идентификация процесса разрушения [Текст] / Н.И. Макридин, Ю.П. Скачков, И.Н. Максимова, И.А. Суров // *Региональная архитектура и строительство.* – 2011. – №2(16). – С.4-12.

24. Ленг, Ф.Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в хрупкой матрице [Текст] / Ф.Ф. Ленг // *Композиционные материалы. Т.5. Разрушение и усталость; под ред. Г.П. Черепанова; ПЕР. с англ.* – М.: Мир, 1978. – С. 11-57.

25. Материаловедение [Текст] / под ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.

26. Броек, Д. Основы механики разрушения [Текст] / Д. Броек. – М.: Высшая школа, 1980. – 368 с.

27. Разрушение бетона и его долговечность [Текст] / Е.А. Гузеев [и др.]. – Минск: Тьдзень, 1997. – 170 с.

28. Инструкция. Прибор для измерения коэффициента внутреннего трения типа ИКВТ-2 [Текст]. – Л.: ЛЭТИ, 1967. – 32 с.

29. Макридин, Н.И. Метод акустической эмиссии в строительном материаловедении [Текст] / Н.И. Макридин, Е.В. Королев, И.Н. Максимова // *Строительные материалы.* – 2007. – № 3. – С. 25-27.

30. ГОСТ 29167-91. Бетоны. Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 18 с.

31. Баженов, Ю.М. Технология бетона [Текст] / Ю.М. Баженов. – М.: АСВ, 2002. – 500 с.

32. Беликов, Б.П. Упругие свойства порообразующих минералов и горных пород [Текст] / Б.П. Беликов, К.С. Александров, Т.В. Рыжова. – М.: Наука, 1970. – 269 с.

33. Данилов, Ю.А. Что такое синергетика? [Текст] / Ю.А. Данилов, Б.Б. Кадомцев // *Нелинейные волны, самоорганизация: сб.* – М.: Наука, 1983. – С. 5-16.

34. Болотин, В.В. Статистические методы в строительной механике [Текст] / В.В. Болотин. – М.: СИ, 1965. – 197 с.

35. Макридин, Н.И. Исследование однородности физико-механических свойств керамзитового гравия [Текст] / Н.И. Макридин // Строительные материалы. – 1979. – №5. – С. 22...24.

36. Ломакин, В.А. Статистические задачи механики твердых деформируемых тел [Текст] / В.А. Ломакин. – М.: Наука, 1970. – 231 с.

37. Макридин, Н.И. Механические свойства керамзитового гравия при осевом сжатии [Текст] / Н.И. Макридин, В.А. Тяпкин // Строительные материалы. – 1977. – №9. – С. 26...28.

38. Макридин, Н.И. Физико-механические свойства зерен керамзитового гравия при осевом растяжении [Текст] / Н.И. Макридин, В.Л. Хвастунов // Строительные материалы. – 1976. – №8. – С. 27...28.

### **К главе 5**

1. Симонов, М.З. Основы технологии легких бетонов [Текст] / М.З. Симонов. – М.: Стройиздат, 1973. – 584 с.

2. Комохов, П.Г. Структурная механика и теплофизика легкого бетона [Текст] / П.Г. Комохов, В.С. Грызлов. – Вологда. 1992. – 320 с.

3. Иванов, И.А. Легкие бетоны на искусственных пористых заполнителях [Текст] / И.А. Иванов. – М.: Стройиздат. 1993. – 183 с.

4. Ахвердов, И.Н. О научных проблемах в области легких бетонов [Текст] / И.Н. Ахвердов // Аглопорит и аглопоритобетон. – Минск: Наука и техника, 1964. – С. 136...144.

5. Фрайфельд, С.Е. Собственные напряжения в железобетоне [Текст] / С.Е. Фрайфельд. – М.-Л.: Госстройиздат, 1941. – 183 с.

6. Столяров, Я.В. Введение в теорию железобетона [Текст] / Я.В. Столяров. – М.-Л.: Стройиздат наркомстроя, 1941. – 447 с.

7. Косолапов, А.В. Влияние зернового состава крупного заполнителя бетона на особенности развития процесса микроразрушений [Текст] / А.В. Косолапов, Ю.А. Самарин // Изв. вузов. Строительство и архитектура. – 1975. – №7. – С. 59-64.

8. Косолапов, А.В. Особенности развития объемных деформаций бетонов различных составов при сжатии [Текст] / А.В. Косолапов, В.А. Беккер // Изв. вузов. Строительство и архитектура. – 1978. – №7. – С. 80-84.

9. Иванов, И.А. Исследование свойств пористых заполнителей и легких бетонов посредством структурной модели [Текст] / И.А. Иванов, Н.И. Макридин // Final Reports of the Symposium Rilem. Budapest. – 1967. – С. 176-181.

10. Иванов, И.А. Предварительное обжатие пористого заполнителя и его растяжимость в легком конструктивном бетоне [Текст] / И.А. Иванов, Н.И. Макридин // Бетон и железобетон. – 1968. – №5. – С. 29-31.

11. Ахвердов, И.Н. Железобетонные напорные центрифугированные трубы [Текст] / И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1967. – 180 с.

12. Шейкин, А.Е. Безусадочный портландцемент [Текст] / А.Е. Шейкин, Т.Ю. Якуб. – М.: Стройиздат, 1966. – 175 с.

13. Балавадзе, В.К. Прочность и деформативность бетона при свободном и стесненном растяжении [Текст] / В.К. Балавадзе // VI Всесоюзная

конференция по бетону и железобетону. – Тбилиси: Изд-во АН Грузинской ССР. 1966. – 17 с.

14. Ваганов, А.И. Исследование свойств керамзитобетона [Текст] / А.И. Ваганов. – М.: Госстройиздат, 1960. – 65 с.

15. Десов, А.Е. Некоторые вопросы структуры, прочности и деформации бетонов. [Текст] / А.Е. Десов // В кн.: Структура, прочность и деформации бетонов. – М.: Стройиздат, 1966. – С. 4...58.

16. Шейкин, А.Е. К вопросу прочности, упругости и пластичности бетона [Текст] / А.Е. Шейкин // Тр. МИИТа. – 1946. – Вып. 69. – С. 31...39.

17. Шейкин, А.Е. О начальных напряжениях в бетоне и об их влиянии на технические свойства бетона [Текст] / А.Е. Шейкин // Изв. АН ОТН. – 1943. – №3-4.

18. Гвоздев, А.А. Температурно-усадочные деформации в массивных бетонных блоках [Текст] / А.А. Гвоздев // Изв. АН СССР, ОТН. –, 1953. – №4. – С. 179...187.

19. Гвоздев, А.А. Прочность, структурные изменения и деформации бетона [Текст] / А.А. Гвоздев [и др.]; под ред. А.А. Гвоздева. – М.: Стройиздат, 1978. – 297 с.

20. Иванов, И.А. Особенности распределения внутренних напряжений в легких бетонах в зависимости от предварительного обжатия пористого заполнителя [Текст] / И.А. Иванов, Н.И. Макридин, Б.Д. Ханьжов // Материалы четвертой конференции по ячеистым бетонам. – Саратов-Пенза: Приволжское книжное изд-во, 1969. – С. 316...322.

21. Безухов, Н.И. Основы теории упругости, пластичности и ползучести [Текст] / Н.И. Безухов. – М.: ВШ, 1961. – 289 с.

22. Ахвердов, И.Н. Исследование концентрации напряжений в бетоне при сжатии на моделях из оптически активных материалов [Текст] / И.Н. Ахвердов, В.В. Скочеляс // Докл. АН БССР. – 1970. – Т. XIV. – №7. – С. 612-615.

23. Ахвердов, И.Н. Моделирование напряженного состояния бетона и железобетона [Текст] / И.Н. Ахвердов, А.Е. Смольский, В.В. Скочеляс // Минск: Наука и техника, 1993. – 290 с.

24. Макридин, Н.И. Использование результатов исследования керамзитобетона на моделях для проектирования его состава [Текст] / Н.И. Макридин, В.Л. Хвастунов // Материалы к VIII Всесоюзной конференции по бетону и железобетону. – Харьков, 1977; Пензенское областное правление НТО «Стройиндустрия». – Пенза, 1977. – С. 21...24.

## **К главе 6**

1. Пирадов, А.Б. Конструктивные свойства легкого бетона и железобетона [Текст] / А.Б. Пирадов. – М.: Стройиздат, 1973. – 135 с.

2. Бабков, В.В. Исследование взаимодействия крупного пористого заполнителя и раствора в бетонах на легких заполнителях, подвергнутых сжатию [Текст] / В.В. Бабков, В.П. Чернышев, Л.С. Пивень, А.Ф. Полак // Структура, прочность и деформация легкого бетона: сб. – М.: Стройиздат, 1973. – С. 102...120.



3. Симонов, М.З. Основы технологии легких бетонов [Текст] / М.З. Симонов. – М.: Стройиздат, 1973. – 584 с.

4. Кудрявцев, А.А. Модуль упругости и модуль деформаций конструктивного керамзитобетона [Текст] / А.А. Кудрявцев // Структура, прочность и деформация легкого бетона: сб. – М.: Стройиздат, 1973. – С. 182...195.

5. Иванов, И.А. Влияние окружающей среды на деформации ползучести керамзитобетона [Текст] / И.А. Иванов, Н.И. Макридин, И.С. Гучкин // В кн.: Проблемы ползучести и усадки бетона (Второе Всесоюзное совещание. Ереван, 1974). – М.: Стройиздат, 1974. – С. 80...88.

6. Иванов, И.А. О значении обратимости деформаций конструкционного керамзитобетона [Текст] / И.А. Иванов, Н.И. Макридин, Т.Г. Сильванович // Бетон и железобетон. – 1976. – №10. – с. 39...41.

7. Иванов, И.А. Изменение свойств керамзитобетона при циклическом воздействии положительных температур [Текст] / И.А. Иванов, Н.И. Макридин // Строительные материалы из местного сырья. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1983. – С. 29...35.

8. Макридин, Н.И. Экспериментальное исследование структурных изменений конструкционного керамзитобетона [Текст] / Н.И. Макридин, Б.Р. Просмушкин // Повышение долговечности строительных материалов, изделий и конструкций на Севере: Межвузовский сб. науч. тр. – Якутск: Якутский гос. ун-т, 1983. – С. 37...40.

9. Баженов, Ю.М. Критерий оценки поведения бетона в жарком сухом климате [Текст] / Ю.М. Баженов // Бетон и железобетон. – 1971. – №8. – С. 9...11.

10. Методические рекомендации по определению прочностных и структурных характеристик бетонов при кратковременном и длительном нагружении [Текст]. – М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1976. – 56 с.

11. Яшин, А.В. О некоторых деформативных особенностях бетона при сжатии [Текст] / А.В. Яшин // В кн.: Теория железобетона. – М., 1972. – С. 131...137.

12. Миллер, К. Ползучесть и разрушение [Текст] / К. Миллер; пер. с англ. – М.: Металлургия, 1986 (Предисловие В.С. Ивановой, с.6...23).

13. Макридин, Н.И. Влияние возраста и условий длительного нагружения на изменение свойств керамзитобетона [Текст] / Н.И. Макридин // Архитектура и строительство: сб. науч. тр. – Алма-Ата: Казахский политехн. ин-т, 1976. – Вып. 5. – С. 38...43.

14. Александровский, С.В. Ползучесть бетона при периодических воздействиях [Текст] / С.В. Александровский, В.Я. Багрий. – М.: Стройиздат, 1970. – 136 с.

15. Карапетян, К.С. Исследование обратимости деформаций после разгрузки длительно обжатого бетона [Текст] / К.С. Карапетян, Р.А. Котикян, Р.М. Шиладиеян // В кн.: Проблемы ползучести и усадки бетона (Материалы второго Всесоюзного совещания, Ереван, 1974), – М.: Стройиздат, 1974. – С. 9...17.

16. Невилль, А.М. Свойства бетона [Текст] / А.М. Невилль; пер. с англ. – М.: Стройиздат, 1972. – 344 с.

17. Иванов, И.А. Местные строительные материалы [Текст] / И.А. Иванов, А.В. Кондрашов. – Пенза: Приволжское книжное изд-во, 1970. – 168 с.
18. Бужевич, Г.А. Легкие бетоны на искусственных пористых заполнителях из обожженных кремнистых пород (обзор) [Текст] / Г.А. Бужевич [и др.]. – М.: ЦИНИС Госстроя СССР, 1977. – 44 с.
19. Макридин, Н.И. Влияние технологических факторов и процедуры приготовления легкогобетонной смеси на прочность термолитобетона [Текст] / Н.И. Макридин, Н.И. Попов, Н.П. Шалыгин, И.Н. Максимова // Материалы ХХІХ НТК ПГАСА. – Пенза, 1997. – С. 94...96.
20. Броек, Д. Основы механики разрушения [Текст] / Д. Броек. – М.: Высшая школа, 1980. – 368 с.
21. Сычев, М.М. Некоторые вопросы химии бетона и цементного камня [Текст] / М.М. Сычев // ЖПХ АН СССР. – 1981. – Т. LIV. – С. 2036...2043.
22. Соломатов, В.И. Кластеры в структуре и технологии композиционных строительных материалов [Текст] / В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев, А.П. Прошин // Изв. вузов. Строительство и архитектура. – 1983. – №4. – С. 56...61.
23. Макридин, Н.И. Влияние добавки суперпластификатора С-3 на характер разрушения высокопрочного бетона [Текст] / Н.И. Макридин, В.И. Соломатов, В.П. Панченко // В. сб.: Вопросы атомной науки и техники. Сер. Проектирование и строительство. – 1986. – Вып.1 (22). – С. 47...54.
24. Лезвинская, Л.М. Поток энергии в вершине движущейся трещины [Текст] / Л.М. Лезвинская, Ю.И. Тялин, В.М. Финкель // Изв. АН СССР. Механика твердого тела. – 1978. – №2. – С. 155...158.
25. Финкель, В.М. Исследование плотности потока энергии при распространении трещины продольного сдвига [Текст] / В.М. Финкель, Г.Б. Муравин, Л.М. Лезвинская // Дефектоскопия. – 1980. – №7. – С. 11...16.
26. Тараканов, О.В. Применение отходов фармацевтической промышленности в качестве добавок, ускоряющих твердение бетона. [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / О.В. Тараканов. – Пенза, 1987. – 223 с.
27. Макридин, Н.И. Экспериментальная оценка энергетике трещинообразования бетона методом акустической эмиссии [Текст] / Н.И. Макридин, В.И. Калашников, В.С. Демьянова // В сб.: Проблемы прочности материалов и сооружений на транспорте. – СПб., 1995. – С. 48...50.
28. Рекомендации по применению ускоряюще-пластифицирующей добавки ПДО-М в производстве сборного и монолитного железобетона [Текст]. – Пенза: НИИЖБ-ПИСИ, 1989. – 16 с.
29. Рекомендации по подготовке к утилизации отходов предприятий ПО “Марбиофарм” и приготовлению на их основе ускоряюще-пластифицирующей добавки ПДО-М для сборного и монолитного железобетона [Текст] / В.И. Калашников [и др.] – Пенза: Пензенский ИСИ – ПО “Марбиофарм” Минмедбиопрома СССР, 1989. – 13 с.

## **К главе 7**

1. Гвоздев, А.А. Некоторые вопросы методики исследования прочности и деформаций бетона и железобетонных конструкций [Текст] / А.А. Гвоз-

дев // Методика лабораторных исследований деформаций и прочности бетона, арматуры и железобетонных конструкций: тр. координационного совещания. – АСИА СССР, НИИЖБ, Госстройиздат, 1962. – С. 23...29.

2. Гузеев, Е.А. Анализ разрушения бетона по полностью равновесным диаграммам деформирования [Текст] / Е.А. Гузеев, Л.А. Сейланов, В.И. Шевченко // Бетон и железобетон. – 1985. – №10. – С. 10...11.

3. ГОСТ 29167-91. Бетоны. Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении. [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 18 с.

4. Лезвинская, Л.М. Поток энергии в вершине движущейся трещины [Текст] / Л.М. Лезвинская, Ю.И. Тялин, В.М. Финкель. – Изв. АН СССР. Механика твердого тела. – 1978. – №2. – С. 155...158.

5. Финкель, В.М. Исследование плотности потока энергии при распространении трещины продольного сдвига [Текст] / В.М. Финкель, Г.Б. Муравин, Л.М. Лезвинская // Дефектоскопия. – 1980. – №7. – С. 11...16.

6. Комохов, П.Г. Структурная механика и теплофизика легкого бетона [Текст] / П.Г. Комохов, В.С. Грызлов // Вологда. Академия наук РСФСР, Вологодский научный центр, 1992. – 320 с.

7. Комохов, П.Г. Механико-технологические основы торможения процессов разрушения бетонов ускоренного твердения [Текст]: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук / П.Г. Комохов. – Л., 1979. – 38 с.

8. Комохов, П.Г. Демпфирующие элементы конгломератной структуры бетона [Текст] / П.Г. Комохов // Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении: материалы Всесоюзной НТК. Ч.4, БелГИСМ. – Белгород, 1989. – С. 19...20.

9. Иванов, И.А. О характере разрушения мелкозернистого бетона в зависимости от состава его заполнителей [Текст] / И.А. Иванов, А.В. Григорьев, А.П. Клочков // Использование цементных бетонов и пластбетонов. – Омск, 1988. – С. 56...59.

10. Зайцев, Ю.В. Трещиностойкость бетонов с различной степенью неоднородности структуры [Текст] / Зайцев, Ю.В. [и др.] // Бетон и железобетон. – 1989. – №11. – С. 25...27.

11. Зайцев, Ю.В. Особенности разрушения легких бетонов класса В15 на смешанном мелком заполнителе [Текст] / Ю.В. Зайцев [и др.] // Бетон и железобетон. – 1991. – №7. – С. 9...10.

Научное издание

Макридин Николай Иванович  
Максимова Ирина Николаевна

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ЦЕМЕНТНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Монография

В авторской редакции  
Верстка Н.В. Кучина

---

Подписано в печать 21.12.13. Формат 60×84/16.

Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.

Усл.печ.л. 19,76. Уч.-изд.л. 21,25. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.

Заказ № 312.

---

Издательство ПГУАС.  
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28