

О ИСТОКАХ САМООРГАНИЗАЦИИ БЕТОНА

Кучеренко А.А. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса)

Рассмотрены процессы самоорганизации систем «вода затворения – добавка» и «смесь – бетоносмеситель». Предлагается оценивать качество воды затворения по степени ее химической активности, а качество бетонной смеси по максимально возможной величине неустойчивого равновесного состояния ее.

Самоорганизация бетона – это совокупность процессов, происходящих в бетоне, в ответ на совокупность воздействий на него окружающей среды. Среда может быть окружающей и внутренней (в микро- и макрообъемах внутри бетона). Процессы и воздействия: химические, физические, механические, тепловые и их комплексы. Они характеризуются показателями и величинами свойств, т.е. информационными полями свойств. Между полями свойств среды и объекта идет информационный обмен. Поля свойств окружающей среды (например, влажность и др.) влияют на поля свойств бетона (например, меньшая величина влажности и др.). В ответ на подобное воздействие бетон приобретает еще влагу. Следствием этого будет набухание, дальнейшая гидратация зерен цемента и т.п., т.е. изменяются величины информационных полей бетона от воздействия величин информационных полей окружающей среды.

Бетон искусственный материал. Однако участие человека в его создании зачастую ограничено. Оно начинается на стадии проектирования и заканчивается на стадии укладки и уплотнения (при минимальной прочности) при монолитном домостроении. Или при распалубке и отправке на склад готовой продукции (при распалубочной или отпускной прочности) в условиях сборного железобетона. Дальнейший набор требуемых свойств бетона и сохранение их в условиях окружающей среды – на его самообеспечении, самоорганизации. Однако это не значит, что только с этих переделов (когда вмешательство человека отсутствует) начинаются процессы самоорганизации. Они присутствуют всегда и везде, где вмешательство человека отсутствует, т.е. на любых технологических переделах. Возможно даже, что они зарождаются или ход их

определяется уже на стадии проектирования, в процессе выбора и подготовки соответствующего качества исходного сырья и т.п., когда бетона еще нет. Это говорит о том, что существуют две группы организующих процессов в создании материала. Первая - искусственная, которая обеспечена участием технолога или технологического оборудования, вторая - естественная, которая обеспечена самопроизвольными процессами в материале, зависящими от направленного воздействия среды (режимной технологической или естественной окружающей). Организация закладывается базой умственных способностей технолога, а самоорганизация – последствие их. На стадии проектирования состава бетона отсутствуют элементы самоорганизации. Они исчезают или «умирают» и на стадиях механического воздействия на создаваемый бетон (перемешивание, виброуплотнение смеси и др.), но они присутствуют сразу же по прекращении этих воздействий и потому могут неоднократно исчезать (повторное вибрирование), возобновляясь после каждого механического воздействия. Например, после каждого цикла повторного вибрирования возобновляются элементы самоорганизации и столько же раз исчезают («умирают») сколько находятся под действием вибрации. И в то же время, например, никогда не исчезают в период эксплуатации зрелого бетона. Безусловно определяющая роль технолога в обеспечении направленной и, в последующем, контролируемой самоорганизации бетона. При неправильных режимах технологии строительных материалов процессы самоорганизации могут быть деструктивными (трещинообразование при ускоренной сушке и т.п.), как и при неправильном выборе исходного сырья (например, портландцемента) при эксплуатации бетона в агрессивных средах (например, сульфатсодержащих и т.п.). В других случаях – это процессы конструктивные (стабилизирующие или упрочняющие), направленные на сохранение устойчивого равновесного состояния системы «объект – среда».

Бетон – монолит, но условно можно обозначить две подсистемы: заполнитель и матрица. Матрица как бы первична (тем более это «микробетон»), важнее первой подсистемы. В свою очередь, матрица сложная гетерогенная система, состоящая из цемента и воды затворения. Что здесь первично и что вторично? Трудно определить, но ясно, без любого из этих компонентов бетон не получить.

Через всю историю бетоноведения красной чертой проходят два кардинально противоположных направления: создание цемента лучшего качества и борьба с водой затворения. Цементу посвящено

громадное количество индивидуальных и коллективных исследований. Достаточно вспомнить большое количество семинаров, совещаний, конгрессов и трудов по химии цемента. Столь ли много мы занимались и химией воды затворения? Скорее технологи больше боролись с ней, чем облагораживали ее. Даже виброплощадка, козалоь бы, создана для уплотнения бетонных смесей, а фактически для борьбы с водой затворения, т.е. за ее счет снизить В/Ц, применить жесткие смеси и повысить прочность бетона или съэкономить цемент.

В результате мы знаем, что вода содержит газообразную фазу и что в ней возникают и саморазрушаются ассоциаты молекул воды, но не можем использовать в технологии бетона. Известно, что вода состоит из молекул и из ионов, но что нам более ценно? Догадываемся, что анионы и катионы, но как повысить количество их не знаем. Мы стремимся, чтобы вода смочила все зерна твердых компонентов и в то же время мы знаем, что цемент – это пыль, а пыль «захватывает», окантовывает капли воды, но не знаем как это сказывается на воздухоовлечении и других свойствах смеси и бетона. Мы говорим, что вводим добавки (супермодификаторы и др.) в состав бетонной смеси, модифицируем бетон, но это вторично. Первично: все жидкие добавки смешиваем с водой затворения, т.е. активизируем воду и уже активным, более высокого качества водным раствором, затворяем бетонную смесь.

Почему здесь принципиально что первично, а что вторично? Кажалось бы, какая разница, все равно важны свойства конечного продукта (смеси или бетона). Автор видит разницу в том, что если считать, что добавки вводят в состав бетонной смеси (бетона), то и эффект от них оценивают по показателям смеси и бетона. Вода и ее свойства остаются в тени, веществом второстепенным, опять не заслуживающим внимания исследователя. Если же допустить, что мы активизируем, модифицируем воду затворения, то и изучать будем показатели качества воды (рН, количество ионов воды и добавок и др.). Исследователь займется химией воды на таком же уровне, как и те, кто занимался химией цемента. Это заставит изучать процессы, приводящие к активации воды и факторов, усиливающих этот эффект. При этом точно известно, что зерна цемента смачиваются раствором добавок, а не просто водой. И потому разговоры о синергизме комплекса добавок без упоминания воды – неприемлемы. Только химия водных растворов (+ воды) совместно с химией цемента (+ заполнителей) – есть химия бетона. С нашей точки зрения уже здесь кроются истоки самоорганизации в будущем бетона.

Сначала готовят концентрированный раствор добавок. Доза добавок и доза воды, смешанные вместе, создают систему «добавка-вода» нужной концентрации. Объект – добавка, среда – вода. Каждый из них обладает своим комплексом информационных свойств. Между ними идет обмен информацией. Это порождает совокупность физико-химических явлений. Три из которых основные: разрушение химических и межмолекулярных связей добавки; химическое взаимодействие воды с составляющими добавки и образование новых соединений; самопроизвольное или принудительное перемешивание раствора (равномерное распределение новообразований в воде).

Вода – сильный полярный растворитель многих органических и неорганических веществ, слагающих добавку. Твердые добавки в воде дают дисперсную, а жидкие эмульсионную (суспензионную) системы. В воде твердые вещества растворяются, образуя однородную (гомогенную) систему. Это сопровождается двумя важными процессами самоорганизации: разрушение структуры растворяемой добавки и взаимодействие воды с частицами добавки.

На разрушение структуры добавки затрачивается определенная энергия – процесс эндотермический. Разрушение начинается с растворения. Процесс растворения добавки сопровождается диффузией. С одной стороны диффундирует вода от поверхности вглубь твердого вещества добавки. С другой стороны диффундируют молекулы и ионы добавки по всей массе воды, т.е. из области с более концентрированным раствором (около вещества добавки) в область меньшей концентрации (на удалении от добавки). Этот процесс идет (должен идти) до тех пор, пока концентрация добавки в воде не доходит до определенной величины, при которой наступает устойчивое равновесное состояние (норма). Но какая концентрация добавок нам более ценна и зависит ли она от вида добавок? Концентрированные растворы добавок должны быть ненасыщенными, насыщенными или пересыщенными? А если еще и учесть возможность скачкообразного изменения свойств раствора при непрерывном изменении растворенного вещества, особенно в случае применения комплекса добавок? Отсутствие литературных данных не позволяет технологу определиться в какой области концентраций работать с растворами добавок: вблизи насыщенных, вблизи скачка или вдали от них. К тому же концентрация добавок и расход вяжущего – взаимозависимы.

При взаимодействии воды с твердой добавкой затраченная на реакции энергия выделяется – процесс экзотермический. Образуются новые соединения – гидраты. При недостаточном количестве воды твердые

добавки, присоединяя воду, остаются в твердом состоянии – это кристаллогидраты. Технолог должен знать, что более ценно для достижения поставленной цели гидраты или кристаллогидраты. Литературные данные в этой области отсутствуют. Кроме того, вещества, из которых состоит добавка (комплекс добавок) имеют ионную структуру. В твердом веществе ионы прочно связаны друг с другом и свободное движение их затруднено. При переходе в раствор ионы получают некоторую свободу передвижения и добавки диссоциируют на положительно и отрицательно заряженные ионы, т.е. идут процессы электролитической диссоциации, оцениваемые степенью диссоциации раствора. Здесь технолог может повышать активность раствора. Автору совершенно очевидно, что вести, например, омагничивание концентрированного раствора добавок (стабильного химического и вещественного состава) значительно рациональнее, чем омагничивать воду затворения (переменного химического и маловещественного состава). Тем более что в концентрированных растворах взаимодействие добавок и раствора является обоюдным: полярные молекулы воды растворяют добавку на отдельные ионы, гидраты и др., а они, переходя в раствор, вызывают изменения в воде. Они заставляют молекулы воды упорядочиваться и диссоциировать на анионы и катионы, что благоприятствует активации такого раствора, например, токами высокой частоты или другими давно известными приемами (методами).

Процессы взаимодействия воды с добавками и разрушение структуры добавки связаны с изменением энергии системы «добавка-вода». В первом случае тепловая энергия выделяется, а во втором – затрачивается. В зависимости от соотношения величины этих тепловых эффектов процесс растворения добавки может быть экзо- или эндотермическим. Известно, что теплота растворения различных веществ различна, а потому и температура растворов разных добавок колеблется в значительных пределах. Растворимость добавок зависит от температуры, что обязан учитывать технолог, особенно в зимний и летний периоды производства работ.

Доза концентрированного раствора добавки вместе с водой затворения создают рабочий раствор, т.е. возникает новая система «концентрированный раствор добавки - вода затворения». Свое существование эта система начинает с хаоса, неустановившегося равновесного состояния (например, по концентрации в объеме воды затворения). Согласно теории самоорганизации необходимо этой системе достичь устойчивого равновесного состояния (нормы). Это может быть достигнуто самопроизвольным или принудительным (барбатирование, меха-

ническое перемешивание и т.п.) выравниванием концентрации вновь созданного раствора. Здесь большое количество воды затворения и малое количество добавки изменят структуру вновь созданного раствора: кристаллогидраты могут переходить в гидраты, нерастворенные вещества добавки могут растворяться, ионы удаляться друг от друга и др. самовыравнивающиеся в сторону равновесного состояния процессы. Технолог должен знать, когда наступит равновесное состояние этой замкнутой системы. И только после этого рабочий раствор добавки можно подавать в следующую, внешнюю для первой, но тоже замкнутую систему «смесь-среда (параметры) бетономешалки». В противном случае, хаос системы «концентрированный раствор-добавка» будет зафиксирован в следующей, внешней системе «смесь-бетономешалка» в среде перемешиваемых твердых компонентов. В итоге, в одних объемах приготовленной бетонной смеси превышение установленной нормы добавки, в других – нехватка, что вызовет резкое ухудшение качества массива бетона (полы и т.п.).

Готовят бетонную смесь в бетоносмесителях разного вида, с разными режимами перемешивания и разными параметрами смесителей. Качество перемешивания оценивают по одному единственному показателю: достичь требуемой однородности. Процесс этот обкатан: любые по конструкции и по параметрам смесители должны обеспечить это требование. Общепринят: в течении многих тысячелетий от ручного перемешивания до наших дней (при использовании турбулентных и других смесителей) требования остаются прежними. Мало кого беспокоит: других требований к процессу смешивания компонентов смеси не предлагается. Это значит, что возможность оценить качество приготовления смеси по другим свойствам и параметрам контроля практически исчерпана. Ситуация тупиковая по той причине, что всегда рассматривается система «смесь-смеситель». Информационные поля смесителя (режимы смешивания, параметры смесителя и др.) воздействуют на информационное поле смеси (однородность). При подобном взаимодействии подсистем (смеси и смесителя) выдать однородную смесь дело времени и техники. Тогда почему, применяя разные смесители (бетономешалка и вибробетономешалка и др.), при одной и той же однородности смеси получаем разные результаты (прочность бетона и др.). Мы говорим, что активизируем смесь, но в чем это выражается и каков механизм этой активации, при том, что к смеси все равно предъявляется все то же единственное требование по выходе из смеси-

теля – однородность ее. Этому состоянию дел правильно и определенное смеси: рационально составленная и однородно перемешанная...

С нашей точки зрения этот передел в технологии бетона изучен недостаточно, в этой области есть еще скрытые резервы. Представляется более правильным и перспективным рассматривать вторую систему в смесителе «твердые компоненты - вода затворения». Причем воду затворения мы можем представить себе как непрерывный пространственный каркас, внутри которого дискретно размещены твердые компоненты (цемент, заполнители). Обе подсистемы (твердые компоненты и вода) в процессе перемешивания по отдельности изменяют свои свойства. Взаимодействуя между собой они облагораживают друг друга, изменяя физико-химические и другие свойства бетонной смеси в целом, а не только ее однородность.

В бетономешалку поступают вода, заполнитель и вяжущее. Вода – термодинамически устойчивое вещество. Заполнители, длительно находясь в условиях окружающей среды (склады и т.п.), подчиняются общему закону природы: самопроизвольно уменьшить запас свободной энергии и нейтрализовать электрический заряд. Они притягивают к себе из окружающей среды молекулы воды, газа, пыли и т.п. Это делает их термодинамически устойчивыми. Вяжущие вещества термодинамически неустойчивы, но при длительном хранении на складах, подчиняются изложенной закономерности снизить свой поверхностный потенциал. Это проявляется, например, в флокуляции (укрупнении) порошкообразных частиц, что также приближает их к разряду систем более устойчивого равновесного состояния.

В смеситель поступают компоненты, находясь в области устойчивого равновесного состояния (нормы), а выходят из смесителя – находясь в области неустойчивого равновесного состояния (хаоса). Иными словами в смеситель поступают компоненты каждый в отдельности с минимальной активностью, а из него выходит смесь с максимально возможной активностью, обеспечивающей (после укладки в дело) максимально возможную полноту химических реакций (степень и скорость гидратации и др.). Даже если в смеситель поступают в отдельности компоненты в состоянии неустойчивого равновесия (вода затворения с добавками, вяжущее и др.), то выходить из него в составе смеси они должны в еще более неустойчивом равновесном состоянии. Бетонная смесь также должна быть химически и термодинамически неустойчивой и, быть может, обладать определенными элементами синергизма, сравнительно с термодинамической неустойчивостью каждого компонента в отдельности. В таком случае бетонная смесь получит

новое определение: рационально составленная, однородно перемешанная и термодинамически неустойчивая... Становится очевидным, что смеситель должен обеспечить не только однородность, но и на максимум неустойчивое равновесное состояние (максимальную химическую активность, энергию) бетонной смеси. По величине степени активности смеси можно будет оценивать не только работу смесителей, но и сознательнее конструировать их в нужном направлении.

В бетоносмесителях разного типа (от свободного падения до высокоскоростных) компоненты бетона смешиваются за счет сил гравитации или принудительного перемещения по сложным траекториям. Смешиванию препятствуют: инерция зерен твердых компонентов; силы трения (внутреннего – заполнителя и вязкого – с водой); силы сцепления (механического зацепления о неровности на их поверхности и молекулярного сцепления – прилипание, налипание и т.п.). Перемешивание сопровождается силами трения смеси о стенки смесителя (пристеночный эффект), о лопасти и одного микрослоя о соседний при градиенте скоростей от стенки к центру. Это может вызвать повышение температуры смеси, что повлечет увеличение гидротермального синтеза, разрушение ассоциатов в воде, возрастанию числа разорванных связей и концентрации ненасыщенных связей. Повышается количество ионов H^+ и OH^- , т.е. имеет место автокатализ.

Перемешивание сопровождается соударением крупных зерен (щебень и др.) друг о друга и более мелких (цемент и т.п.), попавших между ними. Идет механическое разрушение структуры твердых компонентов с изменением их размеров, формы, характера микродефектов, пористости и определенной ориентации химических элементов. Степень этих изменений, очевидно, зависит от толщины водных пленок на поверхности твердых компонентов. Вода затворения вызывает адсорбционное диспергирование. При ударах возможно удаление из решетки твердых компонентов атомов, молекул и др. Возникают молекулярно-пористые и коллоидно-пористые тела. Они захватывают примеси других твердых тел и особенно элементов окружающей среды. Таким элементом может быть протон (H^+) водорода. К тому же, из воды могут вытеснять водород очень активные щелочные и щелочноземельные металлы (компоненты добавок), которые имеют значительно более низкий потенциал, чем водород в нейтральной среде. Из-за очень малых размеров и минимального заряда (по Илюхину В.В.) он способен диффундировать не только в открывшиеся дефекты, дислокации, но и внутрь кристаллической решетки силикатов, вызывая термодинамиче-

скую неустойчивость и топохимический путь гидратации, т.е. зарождаются процессы протонизации.

Кроме того, механическое и адсорбционное диспергирование обнажает новые поверхности со свободными связями. Это вызывает окислительные реакции, т.к. металлы (К, Са, Na и др.), отдав электроны, окисляются. Повышение температуры и подкисление среды существенно увеличивает концентрацию активных ионов гидроксония H_3O^+ и гидроксила HO^- , что способствует ускорению процесса взаимодействия воды с твердой фазой вяжущего. Здесь мы имеем положительно и отрицательно заряженные ионы, т.е. не воду затворения, а более активный (неустойчивого равновесного состояния) электролит.

Это говорит о том, что из бетономешалки выгружается бетонная смесь физико-химически и термодинамически более неустойчивой, чем загружались отдельно взятые компоненты ее. Это истоки новых (значительно более широких и глубоких) понятий в приготовлении практически любых смесей. Здесь не только рационально составить и однородно перемешать, но и целенаправленно вывести смесь из устойчивого (относительно устойчивого) равновесного состояния и довести ее до максимально активного, неустойчивого равновесного состояния. Это то состояние, когда смесь, уложенная в дело (опалубка, форма), максимально готова к химическим реакциям. Это новые истоки искусственной самоорганизации процессов получения бетонных смесей. Эти процессы должны быть управляемыми и контролируемыми. Контролировать можно степень растворимости, гидролиза и электролитической диссоциации, концентрацию, водородный показатель, электродные потенциалы и др.

Механическая активация (возникновение свободных связей) трансформируется в химическую: отдают электроны – идет окисление, присоединяют – восстановление. В зависимости от того, какие процессы более предпочтительны технолог должен обеспечить газообразную среду внутри смесителя окислительной, восстановительной или нейтральной, а быть может и под давлением.

Вывод

Таким образом, сделана попытка изучить основы процессов самоорганизации в системах «вода затворения - добавка» и «смесь - бетономешалка». Обращено внимание исследователей на необходимость химизации воды затворения и получения химически активных, термодинамически неустойчивых бетонных смесей.