

О ТЕОРИИ ТВЕРДЕНИЯ БЕТОНА (В ПОРЯДКЕ ОБСУЖДЕНИЯ)

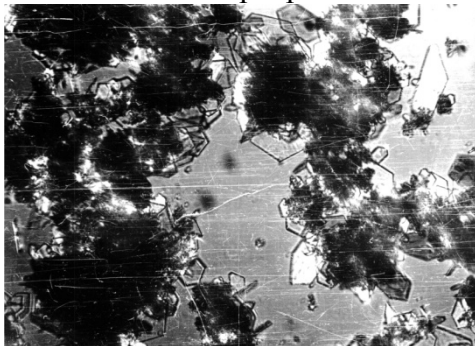
Кучеренко А.А. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры)

Майже 100 років тому була розроблена й практично на цьому і закінчилась теорія тужавіння бетону Ле-Шательє, Міхаеліса та Байкова А.А. За цей час у цій області з'явилося нове обладнання, безліч нових наукових розробок та систематизація технології, майже самовільного, тужавлення бетону просто необхідна.

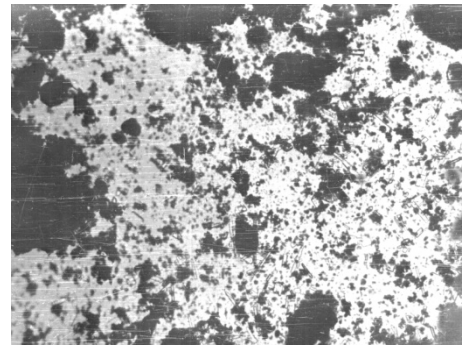
Необходимость систематизации процессов отвердевания бетона вызвана не только желанием довести эту теорию до логического конца, но и другой необходимостью: разработки теоретических и практических основ компьютерного бетоноведения. Тернистый путь преобразования минералов цемента (порошка) и молекул воды в искусственный камень, где масса самопроизвольных и практически не управляемых процессов (химических и физических), и разговоры о компьютерном бетоноведении сегодня могут вызвать только улыбку. Однако одна умная машина (компьютер) и много таких же технологов могут и должны преодолеть эти сомнения.

Совокупность режимов и процессов, сопровождающих отвердевание бетона, рассмотрим на примере системы «цемент-вода». Цемент вещество обожженное, порошкообразное с размером зерен в основном до 80 мкм, каждое из которых состоит из массы оксидов, входящих в состав минералов. Минералы и оксиды кристаллические вещества. Из всей суммы оксидов, составляющих минералы цемента (CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2) на известь, CaO , приходится 65-67% [1]. Находясь в составе всех основных минералов, CaO может быть не только внутри, но и на поверхности зерен цемента.

Соприкасаясь с водой затворения, известь гасится. Мы же всегда говорим только о гидратации минералов цемента и оксидов в них. Гашение и гидратация понятия и результаты этих процессов тоже разные. Если гидратация чисто химический процесс, то гашение - химико-физический: вода диффундирует к CaO , синтез их с возникновением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и выделение большого количества тепла. Последствия этого, особенно в начальный период когда много свободной воды, в увеличении объема качественной гидратной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до 4 раз [2], возникновении напряжений и разрушении зерен цемента от этого. Когда воды недостаток возникает менее качественная $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – известь-пушонка с нагромождением рыхлых, слабо сросшихся кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, рис.1. Это химическое диспергирование.



а)

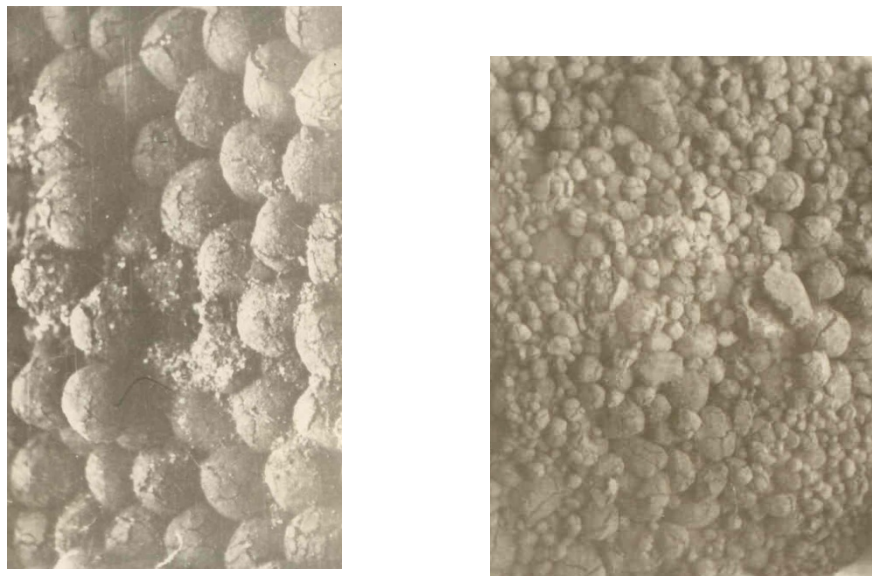


б)

Рис 1. Структура сросшихся новообразований $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при избытке воды (а) и недостатке ее (б)

Последствия тепловыделения (особенно в замкнутых микрообъемах, где потеря тепла может не быть) в подъеме температуры до 100°C и более, в температурных деформациях твердых и газообразных фаз зерна и возможный переход в пар жидкой фазы. А объем пара значительно больше [2]

объема воды, из которой он возник. Это физический источник разрушения зерна цемента – механическое диспергирование его, рис 2.



а)

б)

Рис 2. Схема разрушения гранул, обильно политых водой (а) и хранившихся в ванне над водой (б)

Здесь спрессованные гранулы из негашеной извести 65%, алюминиевой пудры 20% и окислы железа 15%, т.е. в соотношении, близком к реальному у оксидов минерала, спустя 14 суток опрыскивали водой. Эти результаты подтверждают ранние исследования [2] по гидратационному твердению бетонных образцов на известковом вяжущем с постоянным возникновением трещин. Аналогичное диспергирующее действие оказывают $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и еще более сильный гипс, дающий эттрингит с увеличением объема твердого вещества до 4,6 раза больше объема исходного $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{H}_6$ [3].

Кроме изложенного особый вклад вносит классический механизм разрушения зерен цемента от адсорбционного диспергирования и от растворения их в воде.

Результат изложенного возникновения множества твердых частиц: ионы, атомы, молекулы, безводные минералы, гидроминералы, примеси и непрореагировавшие минералы цемента. Часть из них новообразования (назовем их гидроминералы), как например $\text{Ca}(\text{OH})_2$, другая – электроразряженные (ионы и др.) – это исходное сырье для новых гидроминералов, третья – электронейтральные – войдут в состав гидроминералов или останутся безводными твердыми частицами. Все они вместе взятые – новообразования и вода – вещественный состав цементного теста и геля.

Начальный период образования цементного теста характеризуется повышенным количеством крупных зерен и пониженным – мелких, а также началом возникновения гидроминералов, типа $\text{Ca}(\text{OH})_2$, эттрингита и др. Растворение и развивающаяся химико-физическая диспергация зерен цемента открывает все большее количество раскрывшихся поверхностей, для которых нужна вода смачивания их и гидратации минералов. А в уложенном в дело цементном тесте общее количество воды, всегда постоянное. И потому трансформация во времени цементного теста и геля проста: по мере увеличения количества мелких частиц и их суммарной поверхности требуется все большее количество свободной воды, которая оболочкой соответствующей толщины покрывает

зерна твердых компонентов. Поэтому трансформация в том, что по мере увеличения суммарной поверхности твердых компонентов, водная оболочка на них становится тоньше. Уменьшение же толщины водных оболочек на твердых компонентах, оседание последних под действием силы тяжести и сближение их друг с другом - причина самоуплотнения. Но толщина водных оболочек на них еще столь велика, что через них силы взаимного притяжения твердых частиц отсутствуют, равны нулю. Этот период взаимодействия твердых компонентов с водой назовем предатомарным. И так вплоть до расстояния атомарного взаимодействия, когда водные оболочки на твердых частицах станут столь тонки (или прерывисты), что вступают в действие силы взаимного притяжения между ними, т.е. когда расстояние между ними достигнет менее 1 нм [4-6]. Результат сил взаимного притяжения - синтез соседних частиц друг с другом. Результат синтеза - возникновение нового твердого тела, истоки зарождения цементного камня.

Такое постепенное загустевание (самоуплотнение) геля и было основой коагуляционной теории Михаэлиса, работавшего с известково-кремнеземистым вяжущим. Мало того, что это вяжущее практически не отвердевает при обычных температурах (требует автоклавирования), но и технология бетона с ним литевая, т.е. с большим количеством воды затворения. Эта система с кристаллами CaO и молекулами H₂O дает Ca(OH)₂. Затем Ca(OH)₂ и SiO₂, дисперсно размещенными в воде затворения и на большом удалении друг от друга, длительно пребывают в гелеобразной фазе. Потому у этого материала слишком длинный предатомарный период (до расстояния между ними $r=0,4-1$ нм). А после возникновения новообразований типа CSH, цикл, теперь уже их (CSH + CSH) сближения и сращивания, должен повториться (т.е. пройти тот же путь, что и Ca(OH)₂ + SiO₂). Этими процессами можно управлять, но при условии совмещения во времени скорости возникновения гидроминералов (и других твердых частиц) и скорости уменьшения толщины водных оболочек на них. Длительность периода существования гель-фазы стала определяющей и получила название коллоидной теории. При этом отмечено [7], что «...эта теория не смогла объяснить процессы твердения всех вяжущих веществ, например штукатурного гипса».

Другая крайность у Ле Шателье, работавшего со штукатурным гипсом, у которого сроки схватывания 4-20 мин [4]. Быстрое возникновение кристаллических новообразований в виде CaSO₄·2H₂O не позволило заметить гель-фазу. Здесь надо соблюдать другое условие: совмещения скорости возникновения новообразований со скоростью удаления их от места синтеза. Несоблюдение этого условия приводило не только к нагромождению быстро возникающих новообразований, их хаотичному расположению и сращиванию, но и к разрушению ранее возникших и еще слабо сросшихся новообразований. Отсюда и «спутанные между собой кристаллы» и низкие прочности. И в то же время, гипсовое вяжущее длительно (7 и более суток) набирает прочность, что свидетельствует не только о наличии, но и о длительном очевидно и количественно малом) присутствии гель-фазы и о сближении во времени кристаллов двуводного гипса. Скоротечность возникновения множества кристаллических новообразований и стала определяющей в названии кристаллической теории твердения. И здесь указано [7], что «...процессы, протекающие при твердении портландцемента, из-за наличия аморфной, некристаллической массы, не очень согласуются с этой теорией».

Надо признать неудачным то, что в разработке одной и другой теорий приняты крайности: слишком короткие сроки схватывания (гипсовое вяжущее) и слишком длинные (известково-кремнеземистое вяжущее). Но тем ценнее вклад академика Байкова А.А., увидевшего в этих крайностях общность технологии отвердевания бетона.

Теория предатомарного (в основном физического) взаимодействия твердых частиц и воды от момента их смешивания до расстояния между твердыми частицами $r=0,4-1$ нм и атомарного (в основном химического - синтез) взаимодействия твердых частиц друг с другом (синтез и сращивание кристаллов при $r \leq 1$ нм) едина для любого вяжущего и клеящего вещества. А длительность трансформации коагуляционного периода в

кристаллизационный зависит, в основном, от вида вяжущего. А кристаллическое или аморфное вещества одинаково подвластны силам взаимопритяжения, но силы связей у первых выше, чем у вторых.

Выводы

Предложен общий механизм трансформации системы «вяжущее-вода затворения» из гелеобразной в кристаллическую фазу с учетом двух периодов. Предатомарное взаимодействие гидроминералов цемента и толщины водных оболочек на них до расстояния между гидроминералами от более до 1 нм, когда силы притяжения между ними отсутствуют. Атомарного взаимодействия гидроминералов (частиц) друг с другом, когда расстояние между ними менее 1 нм, срабатывают силы притяжения и происходит процесс их сращивания.

Следующая статья о движущих силах и процессах, сопровождающих отвердевание бетона.

Литература

1. Кучеренко А.А. Порошковое бетоноведение. Ж. «Популярное бетоноведение». № , 2009.
2. Осин Б.В. Негашенная известь как новое вяжущее вещество. Промстройиздат. М.: 1954.
3. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат. 1973. –480с.
4. Дерягин Б.В. и др. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973. –280с.
5. Урьев Н.В. Физико-химические основы интенсификации технологических процессов в дисперсных системах. Знание. М.: 1980. –160с.
6. Иоффе А.Ф. О физике и физиках Наука. Л.: 1985. 544с.
7. Легалов И.Н., Тарасевич Е.И., Джаши Н.А. Академик А.А. Байков. ж. «Популярное бетоноведение», №5 (25), 2008.