

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ БЕТОНОВ

Суханов В.Г., к.т.н., доц., Коробко О.А., к.т.н., доц.,
Выровой В.Н., д.т.н., проф.

Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Украина

Введение

Анализ структуры строительных композитов позволил выделить в качестве базовых элементов, в значительной степени определяющих физико-технические свойства бетонов и их сохранность в период воздействия среды эксплуатации, трещины и внутренние поверхности раздела. При этом отмечается, что трещины и внутренние поверхности раздела самозарождаются на различных уровнях структурных неоднородностей в период организации бетона как полиструктурного материала. В работах [1, 2] в отдельную структурную неоднородность выделена неоднородность на уровне вяжущего (микроструктура бетона). Явления и процессы, которые протекают в микроструктуре, являются основополагающими в силу того, что инициируют все последующие преобразования материала на всех уровнях структурных неоднородностей. Это предопределило задачу исследований – проанализировать основные механизмы организации микроструктуры бетонов и выделить основные элементы ее структуры.

Анализ механизмов организации микроструктуры бетонов

В работах [3, 4] цементно-вяжущие композиции представлены как высококонцентрированные грубодисперсные системы. В подобных системах значительное внимание уделяется влиянию поверхностной активности частиц дисперсной фазы на поведение всей системы, поэтому в [5, 6] цементно-водные композиции предложено рассматривать как высококонцентрированные грубодисперсные лиофобные системы с лиофильной границей раздела фаз.

В то же время грубодисперсные частицы, в случае использования цементов, являются полиминеральными и полидисперсными. Полиминеральность предполагает, что каждое отдельное зерно может состоять из одного минерала цемента или включать в себя неповторимый набор минералов с неповторимым количественным соотношением. Это обуславливает индивидуальное поверхностное натяжение на границах раздела фаз. Отличие частиц по размерам вызывает проявление различных по величине сил межчастичных взаимодействий. Таким образом, в период создания цементно-водные композиции находятся в неравновесном термодинамическом и физическом состоянии.

Физико-химические явления и процессы гидратации вяжущего достаточно подробно рассмотрены в специальной литературе, например в [6, 7]. Менее изучены физико-механические процессы организации структуры. В силу того, что цементно-водные композиции рассматриваются в виде дисперсных систем, физико-механические процессы для таких систем являются доминирующими, в значительной степени определяющими их структуру и свойства. Поэтому, при проведении данного анализа основное внимание уделяется физико-механическим процессам организации структуры цементно-водных композиций как дисперсных систем специфического вида.

При анализе выделим отдельные этапы организации структуры с учетом того, что система «живет» в реальном для проявления тех или иных событий времени.

I этап – первичная организация структуры цементно-водных композиций как дисперсных систем;

II этап – протекание физико-химических процессов взаимодействия минералов цемента с водой с выделением частиц новой фазы;

III этап – организация структуры частиц новой фазы и образование новой для начальной системы структурной неоднородности;

IV этап – взаимодействие структурных неоднородностей различного вида и формирование элементов структуры;

V этап – формирование структуры цементного камня.

Первый этап связан с протеканием физико-механических процессов межчастичных взаимодействий. В этот период систему можно представить как лиофобную. Обоснованием этого является факт, что в высококонцентрированных системах каждая частица сразу после образования системы попадает в зону действия силовых полей соседних частиц. В силу полиминеральности и полидисперсности частиц дисперсной фазы на каждую индивидуальную частицу действует система неуравновешенных сил межчастичных взаимодействий, под действием которых частицы начинают переходить в более равновесное механическое состояние. В первично неупорядоченной системе спонтанно протекают процессы, направленные на образование структурной организованности. Рассмотрены вопросы образования кластерных структур с частицами разных минералогических составов, взаимного ориентирования частиц в структурном блоке, вопросы наведенных центров кластерообразования за счет использования «структурообразующих» частиц. Отметим, что в силу принятых допущений, в системе изначально существуют флуктуации качественного и количественного составов частиц дисперсной фазы. По мере распределения частиц по структурным блокам флуктуации вещественного состава увеличиваются. Это структурно разнообразит дисперсную систему. Можно заключить, что в любом выделенном объеме дисперсной системы существует свое неповторимое распределение частиц по кластерам, которые включают в себя неповторимое сочетание частиц по размерам и минералогическому составу.

Второй этап организации структуры начинается практически одновременно с первым. Это связано с тем, что при образовании системы формируется межфазная граница раздела: сначала между отдельными зёрнами и жидкой средой, а затем – между поверхностью структурных агрегатов и водой. Формирование межфазной границы раздела – сложный и важный момент создания системы, обусловленный комплексом физико-химических и физико-механических явлений и процессов. В результате протекания реакций гидратации в дисперсионную среду переходят ионы новой фазы. Первичное растворение (по Ле-Шателье) насыщает межфазную границу ионами, создавая их повышенную концентрацию, достигающую критических значений. За счет термофлуктуационных процессов при достижении коэффициентом концентрации зародышеобразования критических значений образуется стабильный зародыш новой фазы. Образование стабильных зародышей формирует качественно новую межфазную поверхность раздела, что ведет к проявлению топомеханических процессов и лимитирует, тем самым, лавинообразную гидратацию минералов цемента путем их растворения. В силу того, что ионы новой фазы совершают броуновское движение, их часть не связывается в зародыши приповерхностного слоя, а переходит в свободные объемы дисперсионной среды.

Следует отметить, по нашему мнению, двойную роль зародышей новой фазы. Часть зародышей выполняют свою основную роль – являются действительно зародышами кристаллообразования. В работах [8, 9] показана роль зародышей в формировании кристаллических образований в составе продуктов новообразований. Это важная часть в общем процессе структурообразования. Появление достаточно четко структурированных кристаллических образований стабилизирует свою структуру и способствует стабилизации других структур при образовании нитевидных кристаллов. В работе [10] этот процесс представлен как микроармирование микроструктуры. В то же время, образование кристаллов способствует увеличению флуктуаций плотности новой фазы.

В образующихся структурных агрегатах в этот период идут процессы формирования межчастичных контактов, что вызывает диффузию ионов новой фазы в зону контактных перешейков [11]. Диффузионный массоперенос может реализовываться через сольватные оболочки зерен (поверхностный массоперенос) и через дисперсионную среду. Проявляются эффекты «холодного спекания». Таким образом, геометрические особенности структурных агрегатов (соотношение размеров и вида контактирующих частиц, их форма и условия контактирования) определяют направленную миграцию ионов, создавая в зоне контактных перешейков их повышенную концентрацию, что, по-видимому, способствует углублению реакций гидратации в других поверхностных слоях зерен.

Появление достаточного количества ионов новой фазы и их спонтанное перераспределение по поверхности зерен и в объеме дисперсионной среды является отличительной характеристикой третьего этапа структурообразования.

Как уже отмечалось, часть ионов объединяется в зародыши будущих кристаллических сростков, часть ионов вынужденно диффундирует в зоны межчастичных контактов, где может служить зародышами кристаллов, и часть ионов формирует гелевидную составляющую будущей структуры цементного камня. Гелевидную составляющую представляют как взвесь субмикрочастиц.

Следует подчеркнуть, что так называемая гелевидная составляющая включает в себя от 60 до 80% общего количества продуктов новообразований. В работе [12] подчеркивается, что образование гелевидной пористости, явления контракции, физическое связывание воды значительно влияют на формирование свойств цементного камня и, следовательно, на свойства строительных материалов на основе цемента. Можно предположить, что значительная часть продуктов новообразований не задействована в формировании упорядоченных кристаллических структур и должна образовывать свою собственную структуру. Структурная организация гелевидной составляющей подтверждается, по нашему мнению, стабильными свойствами самого цементного камня и всей гаммы материалов на его основе в течение достаточно продолжительного времени выполнения заложенных в них функций.

Многие исследователи отмечают нанометрический размерный уровень взвеси субмикрочастиц. В последнее время интенсивно развивается теория и практика получения, изучения структуры и свойств наноматериалов [13]. Отмечается, что наночастицы практически не могут существовать в виде индивидуальных частиц в среде с себе подобными и через межчастичные взаимодействия формируют определенные достаточно стабильные структурные образования – кластеры. Отличительной особенностью нанокластеров является их развитая поверхность, что позволяет проявлять и реализовывать аномально высокие поверхностные свойства.

Можно предположить, что зародыши новой фазы объединяются в кластеры на нанометрическом уровне – накокластеры. Механизм образования нанокластеров связан с термофлуктуационными эффектами перемещения частиц. При достижении критической концентрации в объеме системы частицы попадают в силовые поля друг друга на расстояниях дальней и ближней коагуляции. Подобное взаимодействие приводит к образованию устойчивых структурных образований.

В силу того, что распределение исходных частиц в кластерных структурах неповторимо по размерам и минералогическому составу, как неповторимо распределение самих кластеров в объеме, то можно предположить, что в каждом нанокластере (зародыше) сосуществует набор различных по виду катионов и анионов. Существование нанокластеров принципиально разных составов может быть причиной того, что большая часть продуктов новообразований не участвует в процессах роста кристаллических образований. На протекание подобных процессов обращает внимание Л.Г. Шпынова с сотрудниками [12]. Через первичное растворение кристаллизация новообразований протекает на границе раздела фаз – на поверхности исходного зерна. При этом отмечается,

что последующая структура образуется метасоматически с выносом продуктов новообразований из зерен. Это ведет к формированию блочнометрической микроструктуры. Особенно подчеркиваются генетический и технологический факторы, влияющие на пористую структуру цементного камня и его свойства. Наблюдаемые трещины в микроструктуре авторы связывают с выходом дислокаций при формировании структуры цементного камня.

Формирование кластерной (блочной) структуры предполагает, что в структуре самозарождаются новые для системы элементы – межкластерные (межблочные) поверхности раздела. Межкластерные поверхности раздела следует рассматривать как внутренние поверхности раздела, которые способны трансформироваться в зародышевые трещины.

В результате физико-химических процессов взаимодействия минералов цемента с водой, с учетом всех возможных механизмов протекания реакций, появляются продукты новой фазы, которые, в результате физических и физико-механических процессов, участвуют в зарождении и росте кристаллических составляющих и формировании нанокластерных структур. Таким образом, в системе образуется новая структурная неоднородность на уровне продуктов новообразований с характерной для этой неоднородности структурой.

Новая структурная неоднородность на этом этапе играет существенную роль в развитии структуры материала. Продолжающиеся физико-химические явления гидратации, диффузионный массоперенос, углубление процессов локального изменения плотности делают эту структурную неоднородность нестабильной, развивающейся. Проявляющиеся объемные изменения связаны не только с процессами химической и физической усадки, но и термическими деформациями. Эти деформационные процессы не только изменяют структуру на уровне продуктов гидратации, но и передаются на другую структурную неоднородность на уровне исходных зерен цемента. Взаимодействие структурных неоднородностей различных уровней характеризует четвертый этап организации микроструктуры бетона.

В этот период происходят процессы, связанные с окончательным распределением исходных частиц и частиц продуктов новообразований по своим структурным блокам. Это ведет к появлению площадей поверхностей межкластерных поверхностей раздела. Образовавшиеся площади поверхностей можно принять как внешние границы раздела отдельных блоков. Собственные деформации кластеров проявляются на образовавшихся поверхностях, что увеличивает ширину раскрытия межкластерных границ раздела, которые можно представить как зародышевые трещины. Механизм развития таких трещин рассматривается в работах [6, 14]. Отметим, что за счет накопления пластических деформаций по фронту трещин происходит скачкообразное их подрастание. Основная причина роста таких трещин связана, по нашему мнению, с деформационными процессами, которые неизбежно сопровождают физико-химические процессы углубления реакций гидратации.

В этот период происходят кластер-кластерные взаимодействия на различных уровнях структурных неоднородностей. В результате таких взаимодействий формируются межкластерные границы раздела, которые замыкают деформации на себя. Это ведет к появлению новых элементов структуры – трещин и внутренних поверхностей раздела. На уровне продуктов новообразований появление межкластерных поверхностей препятствует переносу требуемых ионов к зародышу, что не позволяет ему вырасти в кристалл. Это дает основание заключить, что образовавшаяся нанокластерная структура характеризуется своеобразным аморфным состоянием.

Таким образом, в этот период в микроструктуре самозарождаются принципиально новые элементы микроструктуры – трещины и внутренние поверхности раздела, которые присутствуют на различных уровнях структурных неоднородностей. Трещины, как самостоятельный элемент структуры, начинают вести свою собственную жизнь в

формирующемся материале. В силу своей специфической способности концентрировать деформации и напряжения у устья, они перераспределяют вновь возникающие деформации между отдельными кластерами. Кроме того, возникшие трещины находятся в перманентном неравновесном состоянии и способны к собственному трансформированию. Часть трещин, при диффузионном массопереносе вещества в область устья, способна выродиться в поры. Часть трещин, выклиниваясь на берега других трещин, может трансформироваться во внутренние поверхности раздела. Часть трещин остается в микроструктуре, что предполагает их дальнейшее участие в ее структурных преобразованиях. Эти процессы характеризуют пятый этап организации микроструктуры бетона.

На пятом этапе можно предложить модель микроструктуры. В модель включены трещины и внутренние поверхности раздела. Это не означает, что в нашем анализе не уделено должного внимания другим структурным элементам и их группам. Проведенные исследования позволили заключить, что различные механизмы организации структур на различных уровнях структурных неоднородностей приводят к одному финалу – образованию структурных блоков. Проявляется такое свойство системы как эквивиальность – из различных начальных условий различными путями и механизмами достигаются одинаковые результаты. В нашем случае под одинаковым результатом понимается образование автономных структурных блоков – кластеров различных уровней. В свою очередь, спонтанное появление дискретных структурных блоков неизбежно ведет к самозарождению поверхностей раздела между ними. Анализ показал, что образовавшиеся межблочные (межагрегатные, межкластерные) поверхности раздела способны превратиться в трещины и внутренние поверхности раздела. Трещины способны реагировать на любые воздействия, связанные как с внешними факторами, так и с внутренними деформационными процессами. Внутренние поверхности раздела способны перераспределять между отдельными структурными составляющими деформации, возникающие под действием как внешних, так и внутренних факторов. Таким образом, они являются активными элементами, которые могут адекватно реагировать на практически любые внешние и внутренние воздействия. Эти положения легли в основу предложенной модели микроструктуры бетона в виде определенного набора трещин и внутренних поверхностей раздела, которые присутствуют в виде самостоятельных элементов структуры на всех выделенных уровнях структурных неоднородностей.

В работах [6, 7] показано, как путем изменения качественного и количественного составов частиц цемента за счет применения минеральных наполнителей, рациональных по виду, количеству и дисперсности можно управлять процессом кластерообразования и, тем самым, набором трещин и внутренних поверхностей раздела. Это позволяет изменять физико-механические свойства цементных композиций в достаточно широких пределах.

Выводы

1. Проведенный анализ позволил определить основные этапы организации микроструктуры бетонов, к которым отнесены этапы начального образования структурных агрегатов за счет межчастичных взаимодействий, протекание физико-химических реакций гидратации, что ведет к появлению продуктов новообразований и формированию новой для системы структурной неоднородности. Последующие этапы связаны с образованием структур на различных уровнях неоднородностей и самозарождением в формирующейся структуре качественно новых элементов структуры – трещин и внутренних поверхностей раздела.

2. Зарождение и развитие структурных элементов в виде трещин и внутренних поверхностей раздела, как показал анализ, отличается по механизму действия на различных уровнях неоднородностей микроструктуры. Эти структурные элементы в силу

их специфических особенностей можно представить как одни из основных структурных составляющих, в значительной степени определяющих физико-технические свойства микроструктуры. Это позволило предложить модель микроструктуры бетона в виде определенного набора трещин и внутренних поверхностей раздела, которые присутствуют на рассматриваемых уровнях неоднородностей микроструктуры.

SUMMARY

The analysis of stages of the organization of the microstructure of concrete is presented. It is shown, that self-origin and progress of cracks and internal surfaces of section as basic elements of the microstructure differ on the mechanism of action at its various levels structural heterogeneities.

Литература

1. Соломатов В.И. Элементы общей теории композиционных строительных материалов // Изв. Вузов. Строительство и архитектура. – 1980. - №8. – С.61-70.
2. Соломатов В.И. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов // Новые композиционные материалы в строительстве. – Саратов: СПИ. – 1981. – С.5-9.
3. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика // Избр. труды. – М.: Наука, 1979. – 334с.
4. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980. – 320с.
5. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Кластерообразование ненаполненных и наполненных композиционных строительных материалов // Решение проблемы охраны окруж. среды путем исп-я отходов промышленности в композиционных материалах. – Пенза: ПДНТП, - 1983. – С.5-9.
6. Соломатов В.И., Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Сиренко А.В. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости. – К.: Будівельник, 19991. – 144с.
7. Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Суханов В.Г. Композиционные строительные материалы и конструкции. Структура, самоорганизация, свойства. – Одесса: Изд-во «ТЭС», 2010. – 169с.
8. Будников П.П., Гистлинг А.М. Реакция в смесях твердых веществ. – М.: Стройиздат, 1971. – 488с.
9. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 554с.
10. Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д., Кукина О.Б., Степанова М.П. Строительные композиты с контактно-конденсационными наноструктурными матрицами из искусственного портландита // Материалы междунар. науч.-техн. конф. «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии» РААСН. – Казань: КазГАСУ. – 2010. – Т.2. – С.308-321.
11. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 312с.
12. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Под ред. Л.Г. Шпыновой. – Львов: Вища школа, 1981. – 160с.
13. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592с.
14. Дорофеев В.С., Выровой В.Н. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций. – Одесса: Город мастеров, 1998. – 168с.