

## О ФОРМИРОВАНИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПОВРЕЖДЕННОСТИ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Дорофеев В.С., Кучеренко А.А. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры)

**Гипотеза: технологическая поврежденность возникает в гелеобразной массе твердеющего цементного теста в момент формирования поверхности раздела.**

Цементное тесто характеризуется тремя структурно однородными фазами: твердой, жидкой и газообразной. Структура одной фазы резко отличается от других. Но единое и общее для каждой из них - наличие границ раздела: четких или размытых. Четких, где просматривается сплошная непрерывная граница (например жидкость – воздух ) и размытых с нарушениями непрерывности структуры или состава той или иной фазы. *Жидкая фаза (Ж)* характеризуется определенным распределением молекул, которое формирует ее структура. Молекулы  $H_2O$  малы, соединены друг с другом водородными связями энергией 20-40 кДж/моль. Газообразная фаза распределена дискретно. Поэтому можно принять, что границ раздела в объеме Ж нет. *Газообразная фаза (Г)* характеризуется крайне хаотичной структурой. Атомы и молекулы в ней упакованы рыхло, разобщены, расположены на разном расстоянии друг от друга и слабее связаны друг с другом чем Ж. *Твердая фаза (Т)* с более высокой степенью упорядоченности атомов, молекул. С ближним и дальним характером межатомных связей.

Твердение вяжущего – это постоянное изменение (количественно и качественно) параметров свойств каждой из трех фаз при их тесном, постоянном взаимодействии друг с другом, с образованием новых для системы структурных составляющих. Взаимодействие их порождает локальные системы, анализ которых можно провести систему, применяя метод СТРЕМ (системно-технологическое расчетно-экспериментальное моделирование) [1]. Для этого расчлняем технологический процесс отвердевания цементного теста на локальные системы под общим названием «объект-среда»; теоретически рассчитываем параметры свойств каждой из них и взаимного (химического, физического и др.) влияния друг на друга объекта и среды; локальные системы рассматриваем в технологической последовательности; на базе этих расчетов проводим эксперимент. По данным локальных систем оцениваем достоинства и недостатки каждой из них и всего технологического процесса.

В исходном состоянии бетонная смесь представляет собой 3-х фазный продукт, в котором можно рассмотреть три системы: «Т-Ж», «Т-Г» и «Ж-Г». Технологические повреждения фиксируются в твердом теле продукта, поэтому рассмотрим две системы: «Т.-Ж» и «Т-Г». В приготовленной подвижной бетонной смеси система «Т-Ж» представляет собой единую сплошную водную среду, в которой дисперсно размещены твердые частицы. Здесь Т – объект, т.е. дисперсно размещена в Ж - окружающей среде. Внутри Т существуют система «Т-Г» когда Г дискретно размещена в единой монолитной Т. Количество газа в зернах цемента можно рассчитать по данным насыпной и истинной плотности цемента [2], что составит по объему 18%.

Во времени (по мере растворения, гидратации и др.) зерновой состав Т изменяется, переходя от крупных зерен к наночастицам. Так, исходная суммарная поверхность зерен цемента (усредненного диаметра 40 мкм)  $S_{уд} = 1500 \text{ см}^2/\text{г}$  переходит к размеру наночастиц с усредненным диаметром  $d=1 \text{ нм}$  и  $S_{уд} = 6000 \text{ м}^2/\text{г}$ . [3]. При этом, увеличивающаяся суммарная поверхность разрушающихся зерен цемента, требует все больше воды для смачивания и гидратации новых поверхностей и обнаженных минералов. Однако количество воды затворения постоянно ( $V=Const$ ), так как бетон уложен в опалубку и уплотнен в ней. Поэтому вместе с Т трансформируется и Ж Трансформация последней

заключается в том, что чем больше суммарная поверхность зерен цемента тем меньше толщина водных оболочек на них. Например, у зерен  $d_{cp}=40\mu\text{м}$  толщина водной прослойки  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}=23,9\mu\text{м}$  а у зерен  $d=1\mu\text{м}$  -  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}=0,6\text{нм}$  [3]. Эта взаимосвязь приводит к тому, что на зернах  $d_{cp}=40\mu\text{м}$  водная оболочка не только сплошная, но и толщиной в 31000шт слоев молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , а у зерен  $d=1\text{нм}$  -  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}=0,8$  шт. слоев  $\text{H}_2\text{O}$ , т.е.- менее одного слоя, а значит дискретна, прерывиста. С учетом этого можно рассмотреть несколько знаковых состояний во взаимодействии рассматриваемой системы «Т-Ж».

Первое состояние, назовем его макродисперсным, когда воды затворения столько, что она покрывает все зерна Т, заполняет межзерновые поры Т и обеспечивает требуемую подвижность бетонной смеси. Условно это тот период, когда в 3-х фазной системе зерна цемента размером от нескольких десятков микрон диспергируют до  $1\mu\text{м}$  [3]. Это период от максимально возможного количества свободной воды в геле до минимально возможного, когда Ж – еще сплошная среда. Результат 1-ой системы – укладка, уплотнение и формирование структуры смеси.

Во втором, микродисперсном, состоянии по мере дальнейшей диспергации зерен цемента раскроются новые поверхности. Их смочит свободная вода из межзерновых пор. И тогда система «Т-Ж» может трансформироваться по двум направлениям в зависимости от того уменьшится ли объем межзернового пространства или останется постоянным. В случае возникновения вакуума в Ж межзернового пространства и уменьшения объема возникнет контракционное сужение цементного теста. Если объем межзернового пространства останется постоянным, то при вакууме в Ж произойдет подсос воздуха из твердой фазы и в водной среде возникнет поверхность раздела - газообразная фаза. Возникнет газовая пора, рис 1а или щель, рис 1б. Постепенно в процессе затвердевания на смачивание зерен уйдет вся вода меж зерновых пор. Останется вода только на зернах твердых компонентов в виде водной оболочки толщиной в одну молекулу (монослой). Это период, когда размер зерен при диспергации изменяется от  $1\mu\text{м}$  до  $1\text{нм}$ . Результат его – источник возникновения поверхности раздела в Ж межзернового пространства, заполнение берегов раздела Г и возникновение в межзерновом пространстве новой системы «Г-Ж», где Г - объект, Ж – окружающая среда. Эта система характерна тем что на границе с Г в жидкости возникает поверхностное натяжение, избыточная энергия и упорядоченная ориентация молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , рис1а. Упорядоченность в том, что атомы Н сплошным слоем покрывают границу раздела «Ж-Г», рис 1а. Со стороны жидкости энергия связи Н-О=969,3 кДж/моль, а со стороны Г атом «Н» электронейтрален. Атомы водорода как бы ограждают жидкую фазу от газообразной. Минимальный размер пор может быть тогда, когда по периметру раздела фаз 6 молекул водорода. Дальнейшее сближение их невозможно из-за сил отталкивания атомов водорода одного знака.

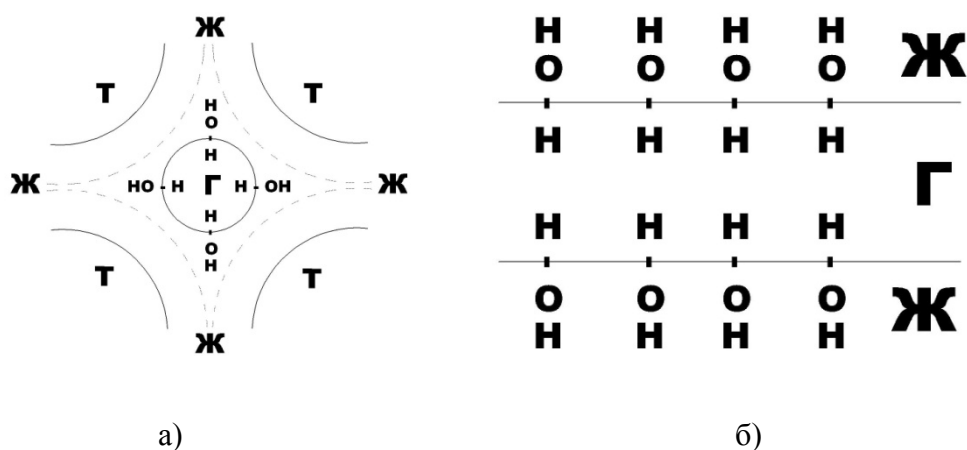


Рис 1. Момент возникновения поверхности раздела (Г) в виде поры (а) или щели (б) в жидкой фазе (Ж) межзернового (Т) пространства.

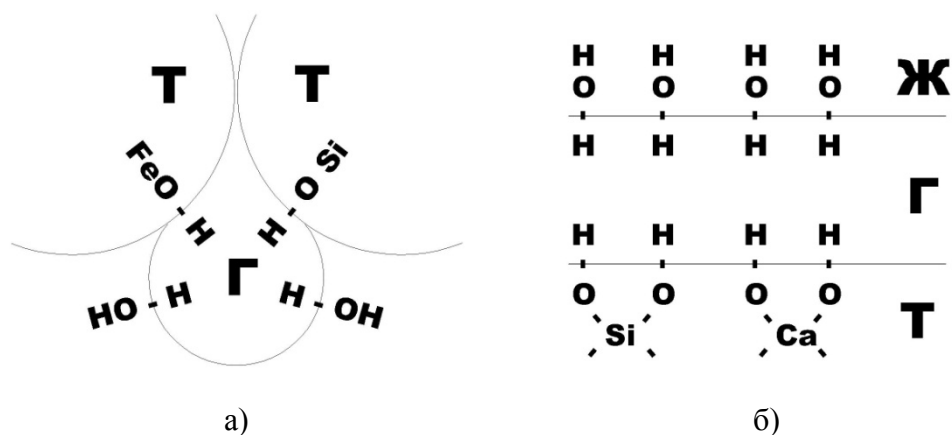


Рис 2. Диффузия поры (а) или щели (б) к твердой фазе (Т) по мере уменьшения толщины водных прослоек на ней и срастивания (синтеза) Т+Т.

Но и в этом случае гелевая пора имеет размер около  $12\text{\AA}$ . По мере увеличения размера поры связи между молекулами Н от одного берега к другому исчезают. По поверхности раздела Ж с Г между атомами водорода - связь водородная.

По мере исчезновения воды из межзернового пространства газовая пора (прежних или больших размеров) приближается к зернам цемента (Т). Между Т и атомами Н-О-Н возникает новая более сильная связь Si-O с энергией  $1861\text{ кДж/моль}$  с разрывом более слабой связи О-Н у молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , рис 1б. Так Ж (Н-О-Н) трансформируется в металлическую (Т) связь  $\equiv\text{Si-O-H}$ . Большая часть Ж (-О-Н) становится частью Т. Очевидно это топохимический путь преобразования функциональных групп из одной фазы (Ж) в другую (Т). Эта связь в один размер одного атома в пространстве двух синтезируемых твердых частиц и есть устье зародившейся трещины. Размер устья равен размеру двух атомов водорода плюс длины водородной связи ( $1,515\text{\AA}$ ) между ними, рис 2. Удаленные от устья размеры трещины с ее берегами будут изменять свою геометрию по мере отвердевания и обрастания твердой фазой.

Третье, нанодисперсное состояние, когда по мере еще большего диспергирования зерен цемента и необходимости смачивания водой новых поверхностей, рвется монослой водной оболочки на твердых компонентах, так как воды не хватает для полного покрытия зерен. Вместо молекул воды возникнет пустота с Г. Это источник зарождения устья трещины, рис 2. Размер устья трещины зависит от спина двух атомов водорода, размещенных по обеим берегам трещины напротив друг друга. Если они с антипараллельными спинами, то создадут одну молекулу  $\text{H}_2$ . Тогда ее условный диаметр и есть минимальный размер устья. Если спины параллельны, то  $\text{H}_2$  не возникнет и размер устья трещины определится суммой двух условных диаметров атомов водорода плюс длина ( $1,515\text{\AA}$ ) водородной связи между ними Н...Н. Здесь граница перехода сплошной водной прослойки в дискретную. Сплошность водного каркаса в системе «Г- Ж» перейдет в дискретность, разрыв водной оболочки на зернах Т. Система «Т-Ж» превращается в систему «Ж – Т», т.е. когда твердая фаза выполняет роль окружающей среды, а в ней дискретно размещены молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Твердые частицы так близко приближаются друг к другу что электронное облако каждой из них становится общим – а это синтез, срастание твердых веществ и в итоге превращение дискретности в единое монолитное твердое тело (бетон), окантовывающее возникшую трещину.

Для атомов Т на границе с газовым пузырьком характерна повышенная энергия сравнительно с атомами внутри зерна. Они склонны быстрее вступать в реакции с  $\text{OH}$  воды и фиксировать свои границы и ее размеры, в перспективе – поры, трещины. Эта поверхность раздела выполняет роль границ распространения твердого тела – дальше этой границы, в сторону газового пузырька, рост твердого тела прекращается. У Т происходит ориентация молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , заключающаяся в том, что атом водорода имеющий единственную связь с кислородом и одновалентен образует нейтральную среду в контакте системы «Т-Г». Ж становится нейтральной на границе с Г в результате берега трещины

электронейтральны и не могут сомкнуться из-за отталкивания одноименных Н...Н. Здесь связь также водородная..

Образование, существование и развитие трещин подтверждено наблюдениями с помощью электронного микроскопа. В оптикомикроскопических исследованиях были приняты два состава бетона с большим и меньшим количеством воды затворения, с разным расходом цемента, но с одинаковой подвижностью бетонной смеси. Меньший расход воды получен за счет гидрофобизации крупного пористого заполнителя (керамзита).

При использовании гидрофобизированного керамзита в связующей массе повышается количество гелеобразных и мелкокристаллических продуктов. Поры - у контакта с мелким заполнителем. Вследствие этого уменьшается количество скрытно-кристаллических новообразований. Контактная зона с обычным керамзитом местами разрыхлена, нередко нарушена за счет формирования сообщающихся пор и трещиноподобных дефектов структуры цементной матрицы. Последние занимают около 25...40% поверхности контакта.

Зона контакта с гидрофобизированным заполнителем равномерно покрыта гелеобразными продуктами и равномерно уплотнена, сцепление плотное. Доля нарушенной поверхности матрицы составляет 10...20%, т.е. в 2...2,5 раза меньше.

Степень гидратации вяжущего на контакте с обычным заполнителем изменяется (колеблется) почти в 2 раза. Это свидетельствует о преждевременном поглощении воды затворения обычным пористым заполнителем и потому о нехватке ее для дальнейшей гидратации зерен цемента. Интересно отметить, что недостаток воды и малая степень гидратации наблюдаются в цементной прослойке между крупными зернами заполнителя. Последние, отбирая больше воды – являются источником консервации ядра зерен цемента. Тем более, что при удалении от зерна пористого заполнителя степень гидратации цемента выше, очевидно, потому что воздействие заполнителя ослабевает. Однако наличие влажностного градиента у контакта с зерном керамзита и на удалении от него вызывает градиент сроков схватывания теста и, как результат, сдвига затвердевшего и затвердевающего слоев относительно друг друга[4]. А это уже второй источник возникновения технологической поврежденности в виде возникновения разрывностей и щелей в объеме цементного камня.

В зоне контакта с гидрофобизированным керамзитом степень гидратации колеблется в значительно меньших пределах и она значительно выше. Даже более того, степень гидратации вяжущего в контактной зоне выше, чем в связующей массе: на 37...40% на гидрофобизированном керамзите. Это, очевидно, результат большей обводненности контактной системы в целом, т.е. более длительной сохранности воды затворения в матрице, необходимой для ее гидратации, так как гидрофобизированным заполнителем значительно меньше поглощается воды из матрицы. Меньшая технологическая поврежденность дает большую прочность контакта, что еще раз подтверждает справедливость теории авторов [4,5].

### **Выводы**

Теоретические предпосылки подтверждают гипотезу о возникновении технологической поврежденности именно в жидкой фазе в момент ее разрыва сплошности.. Рассмотрены два механизма возникновения технологической поврежденности: в межзерновом пространстве зерен цемента в Ж и при разрыве водной оболочки на зернах Т. Необходимо практическое подтверждение.

Оптико-микроскопические исследования структурных особенностей бетонов на гидрофильном и на гидрофобном керамзите показали что в контактной зоне цементной матрицы дефектов в 2...2,5 раза меньше, что подтверждает лучшее качество цементных прослоек между малодеформативными гидрофобными зернами керамзита и худшее - между обычными зернами заполнителя с большими деформациями набухания.

### **Литература**

1. Кучеренко А. А. Системно-технологическое моделирование бетона / А. А. Кучеренко // Вісник ОДАБА. – 2008. – № 31. – С. 189–194.
2. Ван Флек Теоретическое и прикладное материаловедение. Пер. с англ. –М.: Атомиздат, 1975. 472 с.
3. Кучеренко А. А. Порошковая технология бетона / А. А. Кучеренко // Бетон и железобетон в Украине. – 2008. – № 5. – С. 5–8.
4. Дорофеев В. С. Технологічна пошкодженість бетону та її вплив на роботу конструкцій: дис. ... доктора наук: 05.23.05, 05.23.01 / Дорофеев Виталий Степанович. – Одесса. 1993. – 324 с.
5. Выровой В. Н. Физико-механические особенности структурообразования конструкционных материалов: Дисс. ... докт. техн. наук 05.23.05 /Выровой Валерий Николаевич. –Л.: 1988. -340 с.