



УДК 666.941 + 666.972 + 693.55

ТВЕРДЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА: МИФЫ И ФАКТЫ



HARDENING OF PORTLAND CEMENT: MYTHS AND FACTS

Пшеничный Геннадий Никифорович

кандидат технических наук, доцент
института строительства
и транспортной инфраструктуры,
Кубанский государственный
технологический университет
pgn46@mail.ru

Pshenichnyi Gennady Nikiforovich

Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor building institute
and transport infrastructure,
Kuban state technological university
pgn46@mail.ru

Аннотация. Производство бетонной и железобетонной продукции с требуемыми свойствами и надежностью должно базироваться на объективной теоретической основе. Только согласовывая технологические приемы и воздействия с кинетикой преобразования пластичной цементной массы в камень достигим желаемый результат. В этом отношении существующие отечественная и западная «теории твердения» портландцемента и материалов на его основе вызывают серьезное опасение. Подтверждением сложившейся теоретической неопределенности является масса до сих пор не выясненных аспектов: природы индукционной стадии, начальной скачкообразности и поздней пилообразности процесса, морфологии цементного камня, причины ухудшения контактной зоны бетонов и мн. др. Эти (ставшие уже хроническими) научные проблемы делают сомнительным организацию направленного (активированного) производства сборных и монолитных конструкций и сооружений. Корень зла заключается в недостаточно полном учете электроповерхностных процессов, неизбежно имеющих место при соприкосновении энергетически ненасыщенной твердой клинкерной фазы и высокоорганизованной полярной жидкой среды.

Ключевые слова: Портландцемент, теории твердения, индукционный период, скачкообразность и пилообразность процесса, поверхностные явления.

Annotation. The production of concrete and reinforced concrete products with the required properties and reliability must be based on an objective theoretical basis. Only by coordinating technological techniques and actions with the kinetics of converting plastic cement mass into stone can the desired result be achieved. In this regard, the existing domestic and Western «theory of hardening» of Portland cement and materials based on it cause serious concern. Confirmation of the current theoretical uncertainty is the mass of still unexplained aspects: the nature of the induction stage, the initial jump and late sawtooth process, the morphology of the cement stone, the causes of deterioration of the contact zone of concrete and mn. These (already chronic) gaps make it questionable to organize directed (activated) production of prefabricated and monolithic structures and structures. The root of the evil lies in the insufficiently complete accounting of electro-surface processes that inevitably occur when an energetically unsaturated solid clinker phase and a highly organized polar liquid medium come into contact.

Keywords: Portland cement, hardening theory, induction period, spasmodic and sawtooth process, surface phenomena.

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

Казалось бы, в теории бетоноведения и строительной практике все исследовано, изучено, открыто и дальнейшее движение – обогащение, развитие и совершенствование достигнутых результатов. Реальность же свидетельствует о несколько ином состоянии дел. Бурно развивающееся многоэтажное жилищное строительство, к примеру, осуществляется «на глазок», преследуя преимущественно как можно более выгодные ценовой и временной аргументы в ущерб элементарному технологическому регламенту, качеству и надежности готовой продукции. Примеров сложившейся негативной ситуации более чем достаточно. Широко рекламируются к использованию в строительстве высокопрочных самоуплотняющихся бетонов, получаемых снижением до 40–45 % расхода воды затворения и использованием гиперпластификаторов, что входит в откровенное противоречие с предостережением непререкаемых авторитетов [1]: «необходима осторожность при использовании бетонов высоких классов прочности в несущих конструкциях в том случае, если эта прочность достигается сочетанием низких В/Ц и добавок суперпластификаторов» (при этом у здравомыслящего специалиста сразу же возникнет вопрос, что же следует ожидать от такого бетона, если крайне необходимый химически активный реагент – вода преднамеренно заменяется структурно несовместимым полимером?). Вряд ли станете свидетелем того, что распалубленный несущий элемент (колонна, стена, шахта лифтов и т.п.) предохраняется от обезвоживания и обеспечивается крайне необходимыми влажностными условиями твердения. Стало привычным сюжетом предотвращение надвигающейся угрозы обрушения путем усиления растрескивающихся железобетонных колон высотных зданий обоями из композитных материалов, спиральным армированием или чаще обоями из силового проката [2] (рис. 1), хотя более



профессиональный подход – представление механизма развития периодически возникающих в твердеющем цементном камне внутренних структурных напряжений и обоснование нагружения конструкций (путем удаления поддерживающих опор плит перекрытий) в рациональные сроки. В последние годы проявляется интерес к 3D бетонированию конструкций и сооружений, однако и здесь возникла непредвиденность – снижение межслоевой прочности, однородности и несущей способности цементного композита [3, 4].



Рисунок 1 – Усиление железобетонных колонн высотных зданий обоями из силового проката

Отмеченные и масса иных на протяжении десятилетий не решенных проблем (скачкообразность начального твердения [5], периодичность сбросов прочности на поздних этапах [5-7], сущность ухудшения контактной зоны бетона (железобетона) [8, 9], сцепления старого бетона с новым и др.) приобрели статус хронических. Стоит ли, в связи с этим удивляться тому обстоятельству, что аварии, происшествия, травматизм (и того хуже), связанные с обрушением на строительных объектах и в процессе эксплуатации железобетонных конструкций и сооружений (рис. 2) не случайность, а система. Причем официальные сведения в этом разрезе – видимая «вершина айсберга ... ставшая известной широкой общественности ... существует и другая, скрытая и значительно более весомая часть из общего числа аварий и происшествий» [10]. Разумеется, причиной этих катастроф могут быть различные обстоятельства (просчеты изыскателей, проектировщиков, строителей), однако не исключена «виновность» самого бетона, точнее, наша повсеместная дремучесть относительно пилообразности развития прочности безальтернативного строительного материала.



Рисунок 2 – Обрушение железобетонных сооружений

Отсюда очевиден отрицательный ответ на вопрос: возможна ли в сложившейся обстановке организация направленного и осмысленного производства бетонной и железобетонной продукции с повышенной эксплуатационной надежностью? основополагающая проблема сложившейся ситуации – отсутствие логичной и работоспособной схемы твердения портландцемента и материалов на его основе. Отвердевание цементных систем сопровождается рядом одновременно протекающих и накладывающихся друг на друга свойств и явлений (адсорбционных, диффузионных, термохимических, электрофизических и др.), что затрудняет их индивидуализацию, расшифровку и оценку роли в процессе отвердевания. Одно из таких неотъемлемых явлений, так называемая, «индукционная стадия» – начальный период твердения, характеризующийся длительным сохранением цементным тестом, растворной или бетонной смесью пластичности, завершающийся внезапным лавинным ростом пластической прочности и загустеванием составов. Ясность в природе и закономерностях этого временного этапа позволит понять логику всего процесса и поставить точку в десятилетия не прекращающуюся



дискуссию относительно правомерности кристаллизационного, топохимического (или некоего симбиоза) механизма превращения пластичной цементной массы в камень и организовать действительно научное сопровождение технологии бетона и железобетона.

Отечественная схема твердения портландцемента

В отечественном строительном бетоноведении сущность индукционной стадии (рис. 3, «I») поясняется гидролизно-растворительным действием при смешивании цемента с водой, насыщением жидкой среды известью и кислыми оксидами, появлением мелкого гидросиликата кальция (CSH) [11] или гидроксида кальция и этtringита [12], их осаждением на поверхности цементных зерен и созданием экранирующей оболочки. Сформировавшаяся оболочка мало препятствует проникновению молекул воды к минералам цемента, но усложняет вынос новообразований в поровое пространство, в результате чего под экраном возникает и увеличивается осмотическое давление, разрушающее в итоге этот слой («II»). Частичное обнажение клинкерных частиц интенсифицирует взаимодействие реагентов, определяет резкий переход от пластической прочности бетонной смеси к хрупкой прочности отвердевающего бетона («III»).

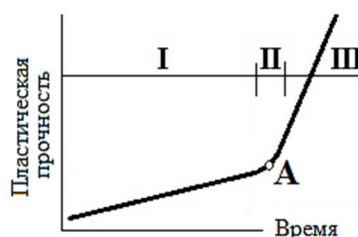


Рисунок 3 – Наращение структурной прочности бетонной смеси

Незамедлительные же растворительно-гидролизные процессы вызывают недоверие в условиях несопоставимой энергии молекулярной связи реагентов и абсолютного отсутствия на данном этапе твердения экзотермического эффекта, если не считать начального маловыразительного выделения тепла, связанного с гашением свободной извести (присутствующей в количестве до 1 %). Следовательно, в индукционной стадии говорить о массовом появлении гидратированного материала (этtringита, гидросиликата кальция и пр.) и их экранирующей функции безосновательно, поскольку в данной временной стадии «не могут проходить химические реакции, которые можно обнаружить по выделению тепла» [13].

Западная модель твердения портландцемента

Западная схема, предусматривающая химический процесс спустя полутора-двухчасовой временной интервал (рис. 4, « $S_I + S_{II}$ »), выглядит более предпочтительно. При этом для описания природы индукционной стадии предлагаются следующие точки зрения: «теория увлажненной поверхности» [14], «геохимическая схема» растворения цементных зерен [15], первоочередное формирование «внутреннего гидросиликата кальция» [16] и образование «равновесного состояния» цементной системы между замедлением растворения C_3S и повышением роста кристаллов гидрата силиката кальция [17].

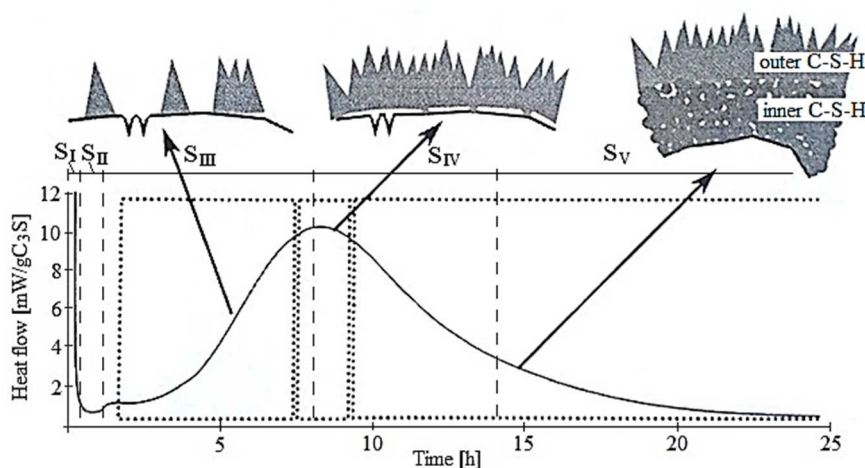


Рисунок 4 – Схема взаимосвязи основного пика тепловыделения с ростом C-S-H «игл» [14]



Согласно теории увлажненного слоя, замедление процесса связано с воздействием влаги окружающей среды и появлением в процессе хранения на цементных зернах гидратированного экранирующего слоя толщиной 10–100 нм. Однако вопрос о важности и даже о существовании этого слоя поставлен под сомнение, поскольку он не обнаруживается в подавляющем большинстве экспериментов [15]. К тому же, индукционная стадия свойственна не только лежалому, но и абсолютно свежему, не отягощенному гидратным слоем портландцементу (например, путем испытания вяжущего вещества незамедлительно после помола клинкера). Причем, индукционный период свежего цемента значительно продолжительнее лежалого.

«Геохимический» путь растворения цементных зерен, предусматривающий перед ускорением процесса предварительную достаточно продолжительную подготовку своеобразных растворительных «ямок» (рис. 5), наряду с первоочередным заполнением этих «ямок травления» внутренним гидросиликатом кальция (рис. 6) носят, скорее, декларативный вид и вряд ли отражают реальный процесс. Во всяком случае, авторы этих схем не скрывают гипотетического характера своих воззрений, требующих неперенной экспериментально-теоретической проверки и уточнения. Следует отметить явное противоречие рассматриваемых схем с опытными данными, свидетельствующими о неизменности исходных размеров цементных зерен, косвенно подтверждаемых постоянством толщины гидратной оболочки («гидратного обода») различных (крупных, средних, мелких) частиц вяжущего вещества, составляющей около 1,3 мкм [18]. В этом отношении и вероятность появления равновесного состояния между растворительными и кристаллизационными действиями [17] также выглядит малоубедительным.



Рисунок 5 – Схема геохимического растворения цемента [15]

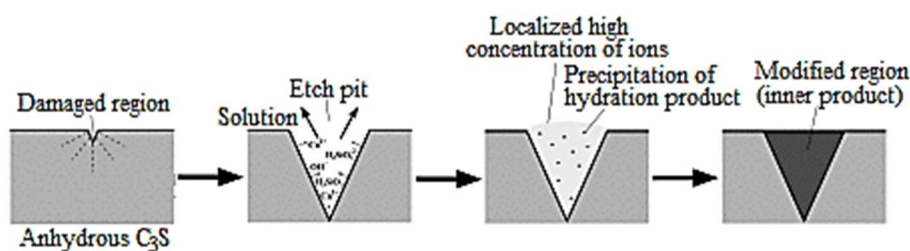


Рисунок 6 – Схема формирования внутреннего гидрата [16]

«Резюме» существующих теорий твердения портландцемента

Рассмотренные гипотезы относительно природы индукционного периода, вряд ли, можно признать исчерпывающими. Заметим, химически активными реагентами являются вода и безводные цементные минералы (преимущественно силикаты кальция), характеризующиеся мало сопоставимой энергией межмолекулярных связей. Для разрушения водородных связей ассоциатов (кластеров) воды, ее молекул или гидроксильных групп необходима затрата энергии порядка, соответственно, 25–45, 495 и 435 кДж/моль. Энергия адсорбции воды, зависящая от поверхностных особенностей подложки, может достигать 160 кДж/моль, которой, как видно, вполне по силам разрушение ассоциированных комплексов и перераспределение диполей на границе раздела фаз, но явно недостаточно для разрушения молекул воды (гидроксильных групп) и появления высокорекреационных частиц (OH^- , H_3O^+ и др.). О гидролизе же силикатов кальция (с энергией связи 2300–3400 кДж/моль) в результате адсорбционного процесса и речи не может быть. Следовательно, традиционный отечественный подход, предусматривающий незамедлительное растворение (гидролиз) цементных минералов, образование гидросиликатов кальция (этtringита и др.), при смешивании цемента с водой (также, как и по западной схеме – мгновенное появление «внутреннего гидросиликата кальция»), лишен достаточных на то оснований.

Отечественная и западная модели индукционной стадии и твердения портландцемента традиционно иллюстрируются, соответственно, кинетическими кривыми структурной прочности (рис. 3) и скорости тепловыделения (рис. 4), поскольку именно данные свойства «хорошо дополняют друг друга» [19] и наглядно отражают процесс. В то же время, эти кривые имеют далеко не сглаженный и лекальный (как изображено на рисунках 3 и 4), а явно выраженный ступенчатый (рис. 7) и волнообразный (рис. 8) вид. Подобный немонотонный характер отражен в ряде исследований, посвященных изучению динамики развития совершенно иных показателей (щелочности и химического состава поровой жидкости, влажностного состояния, электрофизических, акустических параметров и др.).



Рисунок 7 – Кинетика пластической прочности нормально твердеющих цементных составов [20]

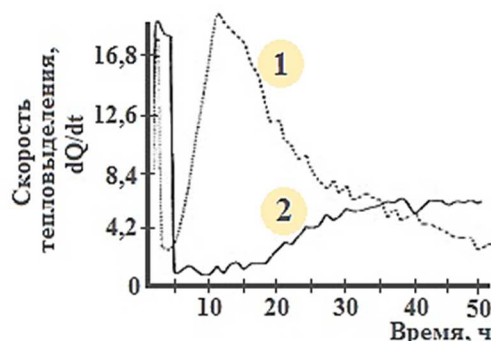


Рисунок 8 – Скорость тепловыделения гидратирующихся цементов Воскресенского завода с добавкой (1) и без добавки (2) гипса [21]

Как отмечалось, процесс твердения цементных систем – комплекс сопровождающих свойств и явлений. Тем не менее, есть один неоспоримый признак, характерный для всех гидратационных моделей – момент контакта поверхности цементных частиц с водой. Активная (энергетически ненасыщенная) поверхность «замороженной» твердой фазы и высокоорганизованная «полярная» жидкая среда при соприкосновении определяют неизбежность протекания электроповерхностных преобразований, учет которых обязателен для всестороннего представления и описания процесса отвердевания. Известно, что взаимодействие компонентов происходит в условиях интенсивной электрической поляризации поверхностных слоев цементных частиц. Экспериментально [22, 23] установлен вполне определенный – положительный дзета-потенциал формирующегося в межфазной зоне двойного электрического слоя (ДЭС). Причем (что следует особо подчеркнуть), величина этого заряда «не остается постоянной ...неоднократно она увеличивается и понижается» [24], что (как не сложно заметить), в полной мере согласуется с немонокотонностью твердения портландцемента.

Следовательно, лишь выявление природы и динамики поляризационных явлений, позволит объективно и всесторонне представить сущность индукционного периода, механизм и особенности гидратационного твердения портландцемента. Эти явления могут быть одной из главных причин проявления вяжущих свойств и твердения вяжущих паст.

Стадийно-поверхностная схема твердения цемента

Выше отмеченное несоответствие межмолекулярной энергии связи жидкой и твердой фаз просто и изящно решается с позиций разработанной Г. Эйрингом [25] теории «активированного комплекса» взаимодействующих гетерогенных систем. Химизму процесса предшествует формирование в межфазной зоне метастабильной промежуточной энергетической композиции из элементов реагирующих веществ. Возникающие в композиции квантовые вибрации, обусловленные активной клинкерной поверхностью и динамизмом (непрерывным колебанием, вращением, движением в микрокапиллярах кластеров) диполей приводят к развитию комплекса, накоплению собственной энергии, достигающей критического уровня (энергии активации), распаду, появлению активных частиц, их быстротечному взаимодействию и завершению элементарного акта гетерогенной реакции. При этом (что важно) энергия активации может быть значительно меньше энергии разрыва химических связей исходных компонентов.

Значительный интерес представляет уточнение «конструктивного устройства» активированного комплекса. Экспериментально установленный факт – при соприкосновении клинкерных частиц с водой на поверхности твердой фазы, подчиняясь геометрии и гидратационной характеристике активных центров, появляются определенным образом рассредоточенные сфероподобные частицы диаметром 0,5–1,0 мкм, впервые обнаруженные и описанные американскими исследователями в середине прошлого столетия [26, стр. 234]: сгустки, «обладающие высокой поверхностной энергией, сильно



притягиваются друг к другу, в результате чего происходит сращивание отдельных частиц в агрегаты с диаметром в несколько микрон и с плотноупакованной структурой геля. По-видимому, ориентация этих агрегатов может привести к образованию взаимных связей между их поверхностями с цементированием всей массы». Подобные опыты проведены Л.Г. Шпыновой с сотрудниками [27] (рис. 9), отмечавшими мгновенное образование на цементных зернах неравномерно расположенных «бугорков», превращающихся со временем «в плоские чешуйки ... скопления самых неожиданных конфигураций».

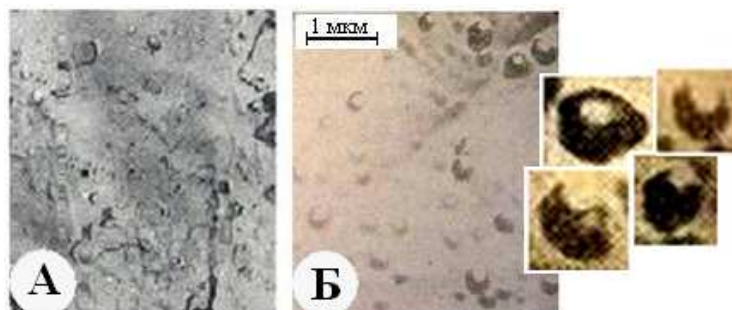


Рисунок 9 – Электронная микрофотография реплики с поверхности клинкера СЗС, гидратированного в течение двух (А) и десяти секунд (Б)

Автор также провел эксперимент, заключающийся в нанесении на срез клинкерного зерна диаметром около 15 мм капли воды и исследовании оптическим микроскопом Рейнхарда в отраженном монохроматическом свете (при 700–800-кратном увеличении) граничного участка «вода – поверхность твердой фазы» (рис. 10). Отчетливо просматриваются распределенные на клинкерной подложке водные формирования вышеотмеченных размеров. При этом на неувлажненной поверхности (Б) эти формирования яркие, с отчетливо выраженными контурами границ; под незначительным слоем воды (А) – тусклые, с нечеткими и размытыми очертаниями. Последнее обстоятельство можно интерпретировать, как на наличие в сферических сгустках границы раздела фаз «жидкость – газ», т.е. их пористое строение. С достаточной достоверностью можно заключить о подобном пористом состоянии (к сожалению, невидимого) граничного слоя и под водным массивом.

Рассматриваемые сгустки, вряд ли, напоминают опрокинутую на минеральную подложку полусферу. Учитывая шестигранную конфигурацию дипольных формирований (увеличено на рис. 9, Б), а также принимая во внимание шестилучевую симметрию снежинок, наиболее устойчивые шестимолекулярные «кванты воды» (по К. Джоржану) и прочие аналогии, можно заключить о шестипорном шатровом строении этих структур. Данный аспект наглядно иллюстрируется мысленным поворотом на 180° шестигранных долгоживущих водных кластеров (рис. 11) [28], включающих чередующиеся закономерным образом шатровые своды и опорные элементы (каждый из которых является общим для трех соседних шатров). Образно говоря, упаковка граничных шатровых дипольных сгустков напоминает пчелиные соты, элементарный шестигранный элемент которых характеризуется оптимальным соотношением площади к периметру (чем инстинктивно и пользуются пчелы, затрачивая минимум «строительного материала» для получения предельной «полезной площади»).

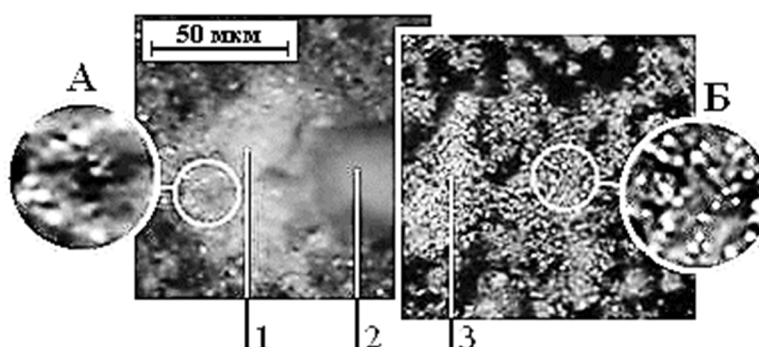


Рисунок 10 – Общий вид обнаженной поверхности клинкерного зерна с нанесенной каплей воды: 1 – периферийный участок капли; 2 – массив капли; 3 – неувлажненная поверхность зерна

Метастабильность и тенденция развития комплексов определяется формированием шестипорных шатровых пористых структур с наличием под дипольными сводами огромного количества энергетически не насыщенных активных центров минеральной (клинкерной) подложки и полимолекулярным



динамичным и подвижным слоем адсорбированных диполей (рис. 12, А). Здесь уместна фраза авторов [29] (относящаяся, правда, к глинистым минералам, однако достаточно точно отражающая сущность явления в вяжущих композициях): твердая фаза и связанные с ней молекулы воды «представляют собой динамическую систему, в которой происходят постоянное нарушение и возобновление структуры».

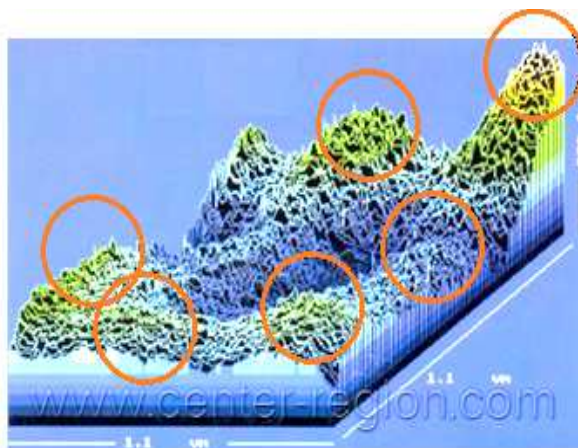


Рисунок 11 – Изображение структуры воды, полученное на контрастно-фазовом микроскопе

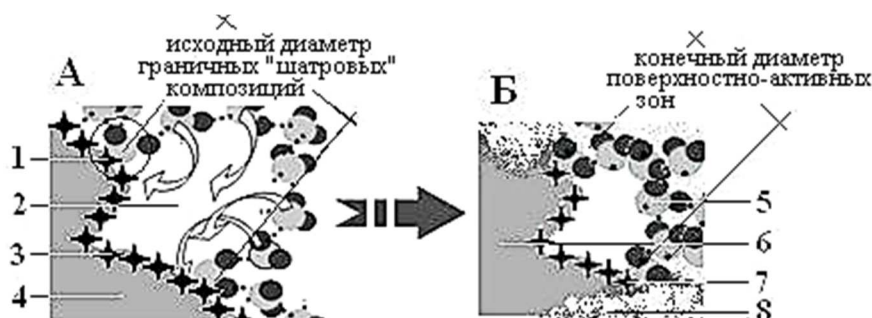


Рисунок 12 – Динамика развития переходного активированного комплекса:

- 1 – адсорбционный центр; 2 – дипольный свод; 3 – активный центр; 4 – исходное цементное зерно;
5 – адсорбционный слой диполей; 6 – негидратированный массив зерна; 7 – остаточный активный центр;
8 – гидросиликатный продукт

Взаимодействие цемента с водой, таким образом, осуществляется не за счет вторичных и зависимых (растворительных, гидролизных, хемосорбционных и тому подобных) действий, а путем первоочередных электростатических построений. При соприкосновении реагентов происходит «гашение» свободной извести со слабо выраженным (особенно для лежалых цементов) экзотермическим эффектом (рис. 4, «S₁»). На поверхности цементных зерен мгновенно формируется двойной электрический слой не плоской (с равномерно размазанным гельмгольцевским слоем зарядов) конфигурации, а в виде определенным образом рассредоточенных шатровых (доменных) полимолекулярных водных скоплений. Электромагнитное воздействие энергетически ненасыщенных активных центров (связей ионов кальция) и динамизм водной среды вызывают ослабление, эстафетное разрушение водородных связей кластеров, последовательную концентрацию диполей (свободных носителей заряда [30]) у адсорбционных центров (показано стрелками на рис. 12, А). Повышающийся поверхностный заряд приводит к взаимному электростатическому отталкиванию цементных дисперсий (что часто фиксируется начальным расширением цементной системы), возбуждению энергетической системы «адсорбат – адсорбент», достижению критического уровня (энергии активации), разрушающего водородные и химические связи комплекса. Часть ионов кальция из структуры минералов выталкивается в жидкую среду, определяя начало основного экзотермического эффекта (рис. 4, окончание периода «S_{II}»). Появившиеся высокорекреационные продукты распада молекул воды (гидроксоний, модификации гидратов протона) взаимодействуют с кремнекислородными гидролизными остатками твердой фазы с образованием гидрата, в виде локально рассредоточенных аморфных скоплений (размером 10–40 нм [31–33]), покрывающих поверхность клинкерных частиц. Контракционный эффект, наряду с интенсивным потреблением зернами порции диполей (для формирования очередного активированного комплекса), вызывают возникновение в межзерновом пространстве «движущей силы» отвердевания – вакуума [34], организующего цементную систему, что фиксируется первым «скачком» структурной прочности спустя 90 ± 10 мин. с момента затворения цемента водой (рис. 7).



Появление очередного активированного комплекса и вышеотмеченная последовательность адсорбционного процесса приводят к образованию гидратного продукта в районе 18 ± 10 мин. Гидратация цементных минералов и структурообразование цементного камня, таким образом – стадийный, «скачкообразный» [5] процесс, включающий чередование относительно продолжительных подготовительных периодов и быстротечных (взрывообразных) моментов химизма явления. Развивающийся в системе вакуум обеспечивает стяжение цементных зерен до появления вначале малопрочных гидросиликатных контактов с последующим уплотнением и упрочнением контактных зон. По мере химического связывания воды, гидратации активных центров, снижения размеров активированных комплексов и поверхностной энергии зерен, соответственно, повышения энергии водородных связей адсорбированных диполей индукционные интервалы закономерно увеличиваются, превращаясь со временем в часы, сутки, недели. Логическое завершение процесса – формирование на гидратированной поверхности цементных частиц локально рассредоточенных относительно стабильных остаточных поверхностно-активных зон, легко обнаруживаемых электронной микроскопией в виде пор и каналов в гидросиликатной массе диаметром 0,3 мкм и менее (рис. 12, 13).

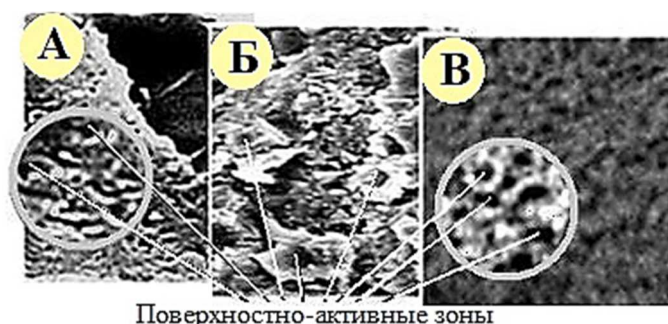


Рисунок 13 – Фрагменты поверхности цементных зерен трехмесячного (А), 31-летнего (Б) и 105-летнего (В) возрастов

Стадийно-поверхностный гидратационный процесс, сопровождающийся образованием гидросиликата кальция с увеличением объема твердой фазы в условиях развития в межзерновых пустотах вакуума и стяжения цементных частиц, приводит к продавливанию гидратного продукта сквозь граничные зазоры прочносвязанных друг с другом и твердой фазой дипольных сгустков. Своеобразная экструзия гидрата через рассредоточенные на поверхности зерна сферические дипольные «фильеры» и является причиной формирования гидросиликата кальция в виде волокнисто-трубчатых структур (рис. 14). Выделенный фрагмент зерна (рис. 14, «А») дает еще одну весьма важную и достаточно неожиданную информацию – толщину гидратированного продукта (h), не превышающую полутора микрон, что согласуется с данными [18] и указывает на исключительно поверхностный характер гидратационного процесса. Таким образом, цементные зерна любой «фракции» при химических превращениях не только не разлагаются (полностью или до состояния «ядер»), а даже увеличиваются в габаритах на двойную толщину формирующегося гидратного слоя CSH.

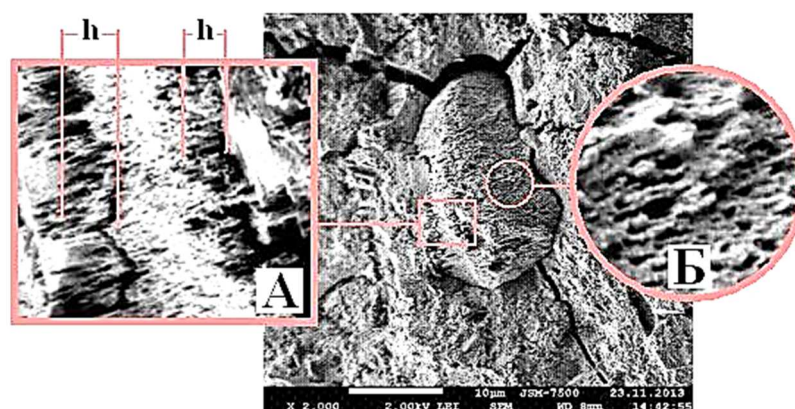


Рисунок 14 – Общий вид цементного зерна водного твердения

Наличию отмеченных остаточных поверхностно-активных зон со сгущением высокоорганизованных кластеров и их подпиткой диполями окружающей среды обязан неисчерпаемый во времени гидратационный процесс. Гидратация этих зон на поздних этапах в условиях сложившейся структуры



цементного камня (микробетона) связана как с позитивными (появлением дополнительных порций гидросиликатного клея), так и негативными последствиями (временным ослаблением структурных связей композита и сбросом прочности). Проще говоря, начальная скачкообразность структурообразования преобразуется в свою позднюю разновидность – пилообразность процесса [5–7]. Последний аспект – объективен, неизбежен и закономерен, должен непременно учитываться в теории и строительной практике.

Справедливость представленного стадийно-поверхностного гидратационного процесса подтверждается структурным сюжетом гидратированного цементного зерна 105-летнего возраста, обнаруженного в сколе бетона фундамента производственного корпуса в Абрау-Дюрсо (рис. 15), включающего: пронизывающие капиллярно-пористую структуру корни растений (А), ненарушенную гидратную оболочку, обращенную в пору или капилляр (Б), разрушенный участок контактной зоны с соседним зерном (В), межзерновую пустоту (Г). Размер зерна составляет 30–40 мкм, т.е. обычные габариты исходного портландцемента, что ставит под сомнение традиционные растворительные действия. Особое внимание следует уделить увеличенным объектам гидратного продукта. Отчетливо просматриваются остаточные поверхностно-активные зоны в виде каналов в гидросиликатном материале (Д). Каналы этих зон имеют явно выраженную шестигранную конфигурацию (Е, Ж), поскольку дублируют архитектуру шестиопорных активированных комплексов. Правильная геометрия растущих (подобно «хвое» [35]) CSH-волокон связана не с кристаллизационными преобразованиями, а обусловлена своеобразной экструзией увеличивающегося в объеме гидрата сквозь граничные зоны шестигранных дипольных «фильер».

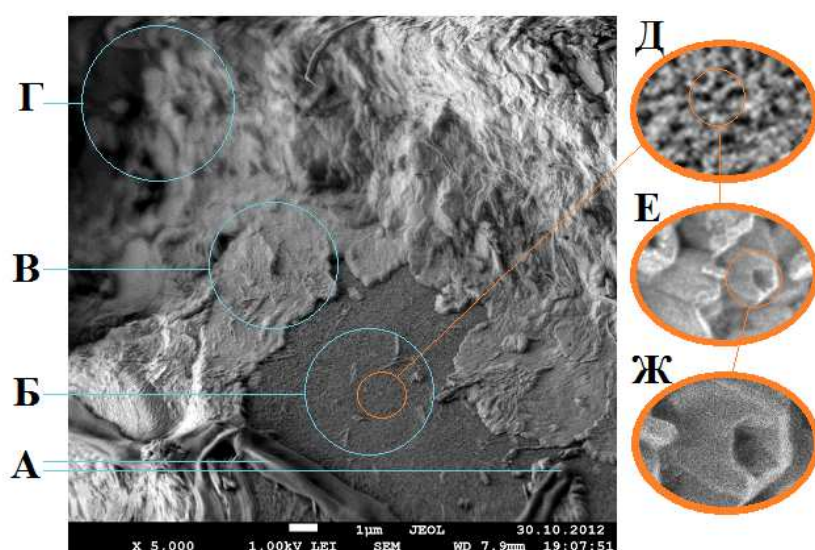


Рисунок 15 – Электронная микроскопия цементного зерна 105-летнего возраста

Выводы

1. Существующие отечественная и западная схемы твердения портландцемента и материалов на его основе не отражают в должной степени сущность превращения пластичной вяжущей массы в камень. Как следствие – наличие ряда до сих пор не выявленных научных проблем: физической сущности индукционного периода, природы скачкообразного структурообразования цементных систем, периодических сбросов прочности бетонов на поздних этапах и др. Это обстоятельство делает призрачным научно-обоснованное сопровождение технологии бетонной и железобетонной продукции с повышенной структурной стабильностью и эксплуатационной надежностью.

2. Учитывая структурно-морфологическую особенность реагентов («замороженность», энергетическую ненасыщенность прочной и плотной клинкерной фазы и полярность, ассоциированность жидкой среды), можно заключить о важной роли в гидратационном процессе мало учитываемых электроповерхностных явлений. Многочисленные исследования свидетельствуют о вполне конкретном – положительном заряде цементных дисперсий, величина которого (как и само отвердевание) имеет волнообразный (неоднократно повышающийся и снижающийся) характер.

3. Взаимодействие гетерогенных систем должно рассматриваться с позиций теории «активированного комплекса» (по Г. Эйрингу), предусматривающей формирование на границе раздела фаз переходной (метастабильной) энергетической композиции с ее развитием, достижением энергии активации, распадом и благополучным завершением химической реакции. Отметим чрезвычайно важный аспект – энергия активации может быть значительно меньшей энергии межмолекулярных связей исходных компонентов.

4. Показано «конструктивное устройство» активированных комплексов цементных составов, представляющих собой плотноупакованные на клинкерной подложке шестиопорные шатровые



дипольные сгустки (кластеры) размером 0,5–1,0 мкм. Их развитие включает последовательное накопление у опорных зон диполей, повышающих поверхностный положительный ζ -потенциал ДЭС до критического уровня (энергии активации), распад, появление активных частиц (Ca^{2+} , $(\text{SiO}_4)^{4-}$, H_3O^+ , OH^- и др.) и их быстрое взаимодействие с образованием сфероподобных аморфных гидросиликатных сгустков.

5. Химизм процесса осуществляется путем периодического поворота комплексов на гидратационный шаг и заполнения гидратным продуктом вначале периферийных зон с последующим преобразованием безводных минералов в гидраты подшатровых клинкерных микроповерхностей. Учитывая малоизменяемые параметры комплексов и значительный запас жидкой среды, на начальном этапе нормального твердения процесс протекает с 90 \pm 10-минутным интервалом, закономерно повышающимся со временем и превращающимся в часы, сутки, недели...

6. Стадийно-поверхностный гидратационный процесс определяет:

- независимость качественной стороны (экстремальных переломных точек кривых различных свойств) от В/Ц и заполнителей;
- формирование в каждом гидратационном акте гидросиликата кальция в виде аморфных сгустков («шариков геля») размером 10–40 нм;
- развитие в межзерновых пустотах вакуума – «движущей силы» формирования структуры и свойств цементного композита;
- постоянную толщину на цементных зернах гидратной оболочки («гидратного обода») в пределах 1,0–1,5 мкм;
- ухудшение контактной прочности бетонов за счет смещения цементных зерен в межзерновую пустоту и отслоения от инертных компонентов;
- наличие в гидросиликатном слое локально рассредоточенных остаточных поверхностно-активных зон размером 0,3 мкм и менее;
- гидратация последних в условиях сложившейся структуры приводит к неизбежному и закономерному сбросу прочности бетонов;
- преобразование начальной «скачкообразности» в ее позднюю разновидность – «пилообразность».

7. Традиционно под понятием «индукционный период» предусматривается начальная пластичная стадия, завершающаяся внезапным упрочнением («скачком» структурной прочности). Но справедливо ли это? Как видно из представленной схемы, вся стадия существования бетона (железобетона) как строительного материала состоит из чередования достаточно продолжительных индукционных временных интервалов (включающих формирование, развитие и распад активированных комплексов) и быстрое химических взаимодействий.

8. Цементная система – самоорганизующийся под действием развивающегося вакуума объект, становление которого в пластичной стадии включает стяжение зерен вяжущего до появления и упрочнения контактных зон посредством накапливающегося, разрастающегося и выдавливающегося сквозь зазоры плотноупакованных шестигранных дипольных «фильер» поверхностного аморфного гидросиликатного продукта. Подобная экструзия приводит к формированию новообразований волокнисто-трубчатой морфологии.

9. Затвердевший цементный камень – «микробетон» (термин В.Н. Юнга), состоящий не из «кристаллического сростка» или «оптимального соотношения кристаллической и гелевидной фаз», а из «заполнителя» (поверхностно гидратированных цементных зерен), соединенных в единое целое разрастающимся аморфным гидросиликатом кальция. Этот аспект косвенно подтверждается многочисленными опытными данными (например, [30]) по оптимизации гранулометрического состава цементного порошка.

Литература

1. Бабков В.В., Полак А.Ф., Комохов П.Г. Аспекты долговечности цементного камня // Цемент. – 1988. – № 3. – С. 14–16.
2. Рекомендации по проектированию усиления железобетонных конструкций зданий и сооружений реконструируемых предприятий : Наземные конструкции и сооружения. – М. : Стройиздат, 1992. – 191 с.
3. Feng P., Meng X., Chen J-F., Ye. L. Mechanical properties of structures 3D printed with cementitious powders // Construction and Building Materials. – 2015. – Vol. 93. – P. 486–497.
4. Roussel N. Rheological requirements for printable concretes / Cement and Concrete Research. – 2018. – Vol. 112. – P. 76–85.
5. Кинд В.А. Химическая характеристика портландцемента. – Л-М. : Госстройиздат, 1932. – 56 с.
6. Рост прочности бетона при пропаривании и последующем твердении / под ред. проф. С.А. Миронова. – М. : Стройиздат, 1973. – 96 с.
7. Малинина Л.А. Тепловлажностная обработка тяжелого бетона. – М. : Стройиздат, 1977. – 160 с.
8. Ахвердов И.Н. Влияние усадки, условий твердения и циклических температурных воздействий на сцепление бетона с арматурой // Бетон и железобетон. – 1968. – № 12. – С. 4–7.



9. Булатов А.И., Видовский А.Л. Обжatie цементным камнем заполнителей в бетоне // Бетон и железобетон. – 1985. – № 3. – С. 24–26.
10. Четверик Н.П. Аварии, происшествия и травматизм на строительных объектах – случайность или система? // Технологии бетонов. – 2013. – № 2. – С. 52–55.
11. Баженов Ю.М. Технология бетона. – М. : Изд. Ассоциации строительных вузов, 2011. – 524 с.
12. Хозин В.Г., Хохлаков О.В., Якупов М.И. Современный метод исследования кинетики гидратации цемента // Технологии бетонов. – 2011. – № 5–6. – С. 22–23.
13. де Йонг Й.Г.М., Стейн Х.Н., Стивелс Дж.М. Взаимодействие C_3A и C_3S во время гидратации (дополнительный доклад) // Пятый международный конгресс по химии цемента. – М. : Стройиздат, 1973. – С. 214–217.
14. Scrivener K.L., Juilland P., Monteiro P.J.M. Advances in understanding hydration of Portland cement // Cement and Concrete Research. – 2015. – Vol. 78 (A). – P. 38–56.
15. Juilland P., Gallucci E., Flatt R., Scrivener K. Dissolution theory to the induction period in alite hydration // Cement and Concrete Research. – 2010. – Vol. 40 (6). – P. 831–844.
16. Hu Q. [et al.]. Direct measurements of 3d structure, chemistry and mass density the induction period of C_3S hydration / Cement and Concrete Research. – 2016. – Vol. 89. – P. 14–26.
17. Assi L., Soltangharai V., Anay R., Ziehl P., Matta F. Unsupervised and supervised pattern recognition of acoustic emission signals during early hydration of Portland cement paste // Cement and Concrete Research. – 2018. – Vol. 103. – P. 216–225.
18. Klaus S.P., Neubauer J., Goetz-Neunhoeffler F. How to increase the hydration degree of CA-The influence of CA particle fineness // Cement and Concrete Research. – 2015. – Vol. 67. – P. 11–20.
19. Ларионова З.М. Формирование структуры цементного камня и бетона. – М. : Стройиздат, 1971. – 161 с.
20. Пшеничный Г.Н. Строительные материалы и технологии: активированные бетоны : учебное пособие для вузов. – М. : Изд. Юрайт, 2019. – 2-е изд. испр. и доп. – 224 с.
21. Шейкин А.Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня. – М. : Стройиздат, 1974. – 191 с.
22. Шейкин А.Е. О заряде частиц цемента в водных взвешях // Труды МИИТ. – 1964. – Вып. 191. – С. 152–153.
23. Plank J., Hirsch C. Impact of zeta-potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption // Cement and Concrete Research. – 2007. – Vol. 37 (4). – P. 537–542.
24. Вагнер Г.Р., Алексеев О.Л., Кулик Л.А. Электрокинетические исследования процессов начальной гидратации цемента в присутствии органоаэрозоля : Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов // Тезисы докладов республиканской конференции. – Киев, 1980. – С. 246–247.
25. Eyring H. The activated complex in Chemical reactions / The Journal of Chemical Physics. – 1935. – Vol. 3. – P. 107–115.
26. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона. – М. : Госстройиздат, 1961. – 645 с.
27. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л.Г. Шпынова, В.И. Чих, М.А. Саницкий [и др.]; под ред. Л.Г. Шпыновой. – Львов : Вища школа, изд. при Львов. ун-те, 1981. – 160 с.
28. Зенин С.В. Структурированное состояние воды как основа управления поведением и безопасностью живых систем : дисс. ... д-ра биол. наук. – М., 1999. – 207 с.
29. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев : Наукова думка, 1975. – 352 с.
30. Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ. – Л. : Стройиздат, Ленинградское отд., 1974. – 80 с.
31. Юнг В.Н., Бутт Ю.М., Журавлев В.Ф., Огороков С.Д. Технология вяжущих веществ / под. ред. В.Н. Юнга. – М. : Госстройиздат, 1952. – 600 с.
32. Новости нанотехнологий // Популярное бетоноведение. – 2011. – № 1/2 (38). – С. 45–53.
33. Бикбау М.Я. Наноцементы – будущее мировой цементной промышленности и технологии бетонов // Технологии бетонов. – 2016. – Ч. 3. – № 3–4. – С. 38–42.
34. Скрамтаев Б.Г., Панфилова Л.И. Исследование влияния вакуума в твердеющих цементах // Труды НИИ-Цемент. – М. : Промстройиздат, 1949. – Вып. 2. – С. 6–8.
35. Ouzia A., Scrivener K. The needle model: A new model for the main hydration peak of alite // Cement and Concrete Research. – 2019. – Vol. 115 (1). – P. 339–360.

References

1. Babkov V.V., Polak A.F., Komohov P.G. Aspects of a cement stone longevity // Cement. – 1988. – № 3. – P. 14–16.
2. Recommendations for designing reinforcement of reinforced concrete structures of buildings and structures of reconstructed enterprises : Ground structures and structures. – М. : Stroyizdat, 1992. – 191 p.
3. Feng P., Meng X., Chen J-F., Ye. L. Mechanical properties of structures 3D printed with cementitious powders // Construction and Building Materials. – 2015. – Vol. 93. – P. 486–497.
4. Roussel N. Rheological requirements for printable concretes / Cement and Concrete Research. – 2018. – Vol. 112. – P. 76–85.
5. Kind V.A. Chemical Characteristics of Portland Cement. – L-M. : Gosstroyzdat, 1932. – 56 p.
6. Growth of Concrete Strength during Steaming and Subsequent Curing / edited by Prof. S.A. Mironov. – М. : Stroiizdat, 1973. – 96 p.
7. Malinina L.A. Heavy Concrete Heat Treatment. – М. : Stroyizdat, 1977. – 160 p.
8. Akhverdov I.N. Influence of Shrinkage, hardening conditions and cyclic temperature effects on the adhesion of concrete with rebar // Concrete and Reinforcements. – 1968. – № 12. – P. 4–7.
9. Bulatov A.I., Vidovsky A.L. Compression of aggregates in concrete by cement stone // Concrete and ironconcrete. – 1985. – № 3. – P. 24–26.



10. Chetverik N.P. Accidents, Accidents and Traumatism at Construction Projects – Accident or S-system? // Concrete Technologies. – 2013. – № 2. – P. 52–55.
11. Bazhenov Y.M. Concrete Technology. – M. : Published by the Association of Construction Universities, 2011. – 524 p.
12. Khozin V.G., Khokhryakov O.V., Yakupov M.I. Modern Method of Investigation of Cement Hydration Kinetics // Concrete Technology. – 2011. – № 5–6. – P. 22–23.
13. De Yong Y.G.M., Stein H.N., Stievels J.M. Interaction of C_3A and C_3S during hydration (additional report) // Fifth International Congress on Cement Chemistry. – M. : Stroyizdat, 1973. – P. 214–217.
14. Scrivener K.L., Juilland P., Monteiro P.J.M. Advances in understanding hydration of Portland cement // Cement and Concrete Research. – 2015. – Vol. 78 (A). – P. 38–56.
15. Juilland P., Gallucci E., Flatt R., Scrivener K. Dissolution theory to the induction period in alite hydration // Cement and Concrete Research. – 2010. – Vol. 40 (6). – P. 831–844.
16. Hu Q. [et al.]. Direct measurements of 3d structure, chemistry and mass density of the induction period of C_3S hydration / Cement and Concrete Research. – 2016. – Vol. 89. – P. 14–26.
17. Assi L., Soltangharai V., Anay R., Ziehl P., Matta F. Unsupervised and supervised pattern recognition of acoustic emission during early hydration of Portland cement paste / Cement and Concrete Research. – 2018. – Vol. 103. – P. 216–225.
18. Klaus S.P., Neubauer J., Goetz-Neunhoeffler F. How to increase the hydration degree of CA-The influence of CA particle fineness // Cement and Concrete Research. – 2015. – Vol. 67. – P. 11–20.
19. Larionova Z.M. Formation of the Structure of Cement Stone and Concrete. – M. : Stroyizdat, 1971. – 161 p.
20. Wheat G.N. Construction materials and technologies: activated concretes : a textbook for higher educational institutions. – M. : Jureit Publishing House, 2019. – 2nd ed., correct and additional – 224 p.
21. Sheikin A.E. Structure, strength and crack resistance of cement stone. – M. : Stroyizdat, 1974. – 191 p.
22. Sheikin A.E. On Charging of Cement Particles in Water Suspensions // Proceedings of MIIT. – 1964. – Vol. 191. – P. 152–153.
23. Plank J., Hirsch C. Impact of zeta-potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption // Cement and Concrete Research. – 2007. – Vol. 37 (4). – P. 537–542.
24. Wagner G.R., Alekseev O.L., Kulik L.A. Electrokinetic studies of the initial hydration processes of cement in the presence of organo-aerosil: Physical and chemical mechanics of disperse systems and materials // Abstracts of the Republican Conference. – Kiev, 1980. – P. 246–247.
25. Eyring H. The activated complex in Chemical reactions / The Journal of Chemical Physics. – 1935. – Vol. 3. – P. 107–115.
26. Li F.M. Chemistry of Cement and Concrete. – M. : Gosstroyizdat, 1961. – 645 p.
27. Physical and Chemical Basics of Cement Stone Structure Formation / L.G. Shpynova, V.I. Chikh, M.A. Sanitsky [et al.]; edited by L.G. Shpynova. – Lviv : Vishcha School, ed. by Lvov. un-te, 1981. – 160 p.
28. Zenin S.V. Structured Water State as a Basis for Behavior and Safety Management of Living Systems : Diss. ... Dr. Bioll. sciences'. – M., 1999. – 207 p.
29. Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D. Adsorption on clay minerals. – Kiev : Naukova Dumka, 1975. – 352 p.
30. Sychev M.M. Solidification of Binders. – L. : Strojizdat, Leningrad Branch, 1974. – 80 p.
31. Yung V.N., Butt Yu.M., Zhuravlev V.F., Okorokov S.D. Binders Technology / edited by V.N. Yung. – M. : Gosstroyizdat, 1952. – 600 p.
32. Nanotechnology News // Popular Concrete Science. – 2011. – № 1/2 (38). – P. 45–53.
33. Bikbau M.Y. Nanocement – the Future of the World Cement Industry and Concrete Technology // Concrete Technology. – 2016. – Part 3. – № 3–4. – P. 38–42.
34. Scramtaev B.G., Panfilova L.I. Investigation of the vacuum influence in the hardening cement // Proc. of NIITsement. – M. : Promstroizdat, 1949. – Vol. 2. – P. 6–8.
35. Ouzia A., Scrivener K. The needle model: A new model for the main hydration peak of alite // Cement and Concrete Research. – 2019. – Vol. 115 (1). – P. 339–360.