

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Шведов В.И., Шмыгальский В.Н. Опыт применения добавок в бетоны и растворы. - Кишинев: Картя молдо-веняскэ, 1979. - 139 с.
2. Haster W.T. Superplasticizers in Ready Mixed Concrete (A Practical Treatment for Everyday Operations). Publication № 159, New-York, USA. National Ready Mixed Concrete Association, 1979, January.
3. Walz K. and Bonxol J. "uidelines for the Manufacture and Laying of Flow Concrete", Beton Herstellung and Verwendung (Dusseldorf), V. 24, № 9, Sept. 1974, pp. 342-344. (in German).
4. Хигерович М. И., Байер В. Е. Гидрофобно - пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов. - М.: Стройиздат, 1979. - 126 с.
5. Рекомендации по физико-химическому контролю состава и качества суперпластификатора С-3 / НИИЖБ Госстроя СССР. - М.: Стройиздат, 1984. - 56 с.
6. Баженов Ю.М. и др. Применение суперпластификаторов в целях совершенствования технологии изготовления бетона. - Промышленное строительство, 1978, № 5, с. 13-15.
7. Практикум по коллоидной химии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов/ Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. и др. под ред. Лавров И.С. - М.: Высш. шк., 1983 - 216 с., ил.
8. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. - М., Химия, 1976.

УДК 691.51/55

Якимович В.Д.

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТА

В настоящее время отсутствует единая теория твердения гидравлических вяжущих веществ. Особенно это важно для полиминеральных вяжущих, к которым относится и портландцемент. Это не позволяет, на наш взгляд, сделать качественный скачок в получении материалов на его основе с четко прогнозируемыми свойствами, а также разработать новые технологии для придания этим материалам соответствующих свойств.

После приливания воды и смачивания его цементных частиц образуется связанное тесто, в котором существуют границы раздела между твердой, жидкой и газообразной фазами. Именно благодаря наличию этих границ, а при В/Ц большем нормальной густоты цементного теста в первую очередь границы раздела жидкость - твердое, цементное тесто приобретает структурную прочность.

Действительно, если представить себе часть жидкости, заключенную между частицами цемента в виде шара, то, благодаря поверхностному натяжению на границе жидкость - твердое этот шар будет удерживать цементные частицы на своей поверхности. Любая попытка изменить форму шара внешним воздействием, например, при сдвиге, вызовет деформацию шара с изменением радиуса кривизны и, естественно, с возникновением благодаря поверхностному натяжению противодействующей силы, стремящейся к восстановлению исходного положения [1].

Итак, появилась первая сила, удерживающая частицы цемента в определенном положении друг относительно друга и придающая связность системе. Но сила эта не велика ввиду, с одной стороны, большого радиуса кривизны условного шара, а с другой стороны - низкого значения поверхностного натяжения на границе жидкость-твердое. И потому даже незначительные внешние усилия могут лишить систему связности.

Однако с течением времени развивается процесс растворения минералов цемента. Появление ионов вызывает образование у поверхности цемента двойного электрического слоя. Тогда весь сольватный слой у поверхности цементной частицы, включая двойной электрический слой, можно рассматривать как новую фазу. Она располагается между объемной жидкостью и твердой поверхностью. Право на такое допущение нам дает особая, отличающаяся от объемной, структура воды в слое. Молекулы воды в нем ориентированы под влиянием твердой подложки и ионов двойного электрического слоя.

Вступив в соприкосновение, сольватные слои близлежащих частиц цемента стремятся слиться между собой. Это энергетически выгодно, так как сокращает их общую поверхность. Расстояние между соседними цементными частицами уменьшается. Однако сближение частиц цемента останавливается на стадии, когда силы отталкивания между двойными электрическими слоями двух сольватированных частиц цемента не уравняют силу, обусловленную поверхностным натяжением и стремящуюся сблизить частицы. Поэтому на некоторое время система стабилизируется.

Увеличение концентрации заряженных частиц в диффузной части двойного электрического слоя приводит к его утоньшению и к максимальному сближению частиц. Уменьшается пористость цементного теста, в результате чего избыточная влага отслаивается на поверхности. На наш взгляд, именно этот фактор в первую очередь является причиной водоотделения цементного теста.

В силу того, что в состав сольватного слоя входит двойной электрический слой, и тем самым он играет важнейшую роль в создании структурной прочности цементного теста, то поэтому ясен и механизм существования и проявления тиксотропных свойств цементного теста и подобных ему образований.

Известно, что при механическом воздействии двойной электрический слой разрушается [2]. Поэтому при вибрационном воздействии за счет разрушения двойного электрического слоя резко снижается структурная прочность цементного теста — оно разжижается.

Нет никаких сомнений, что на первом этапе твердения идет процесс растворения, т.к. изменяется рН среды [3], появляются двойной электрический слой /4/ и токопроводимость цементного теста [4], выявляются новые гидратные минеральные образования и их крупные кристаллы правильной геометрической формы [3].

Процессу гидратации и последующего растворения подвержены все минералы цементного клинкера и гипс. Однако скорость растворения у них различна. Наиболее быстро с водой реагируют трехкальциевый алюминат и гипс [3], а потому именно продуктами их взаимодействия с водой и будет в первую очередь насыщен двойной электрический слой. Причем насыщение это должно происходить по всей поверхности, а не только над минералом C_3A . Это связано с достаточной свободой перемещения продуктов растворения в плоскости, параллельной поверхности цементного зерна. В поперечном же направлении эта свобода ограничивается электростатическими и сорбционными силами [5].

В момент достижения максимальной концентрации в зоне двойного электрического слоя, т.е. у поверхности частицы цемента образуется слой гидросульфатоалюмината кальция. Мы предполагаем, что этот слой образуется по всей поверхности цементной частицы. Связь между двумя слоями гидросульфатоалюмината кальция (CASH) соседних частиц цемента осуществляется через прослойки ориентированных диполей молекул воды. В случае сохраняющегося избытка свободной воды эта связь обусловлена сольватными и двойными электрическими слоями.

В структуру вновь образованного слоя входит огромное количество воды [3], поэтому через него могут проникать молекулы воды из порового пространства теста к цементному ядру, влекомые осмотическими силами [6].

При этом хотелось бы подчеркнуть, что, на наш взгляд, проникновение это (диффузия) осуществляется не через дырки, которые якобы существуют в слое CASH [6], а именно, благодаря наличию большого количества молекул воды, входящих в первоначальную структуру слоя. Механизм этой диффузии можно было бы сравнить с электронно-дырочной проводимостью полупроводников. Твердая поверхность цементного зерна притягивает к себе для химической реакции молекулу воды из слоя CASH, осуществляя тем самым осмотический подсос, а на ее место из порового пространства цементного теста приходит новая молекула воды. Естественно, этот процесс возможен до тех пор, пока сила притяжения цементной поверхности больше, чем сила взаимодействия молекулы воды с компонентами внутри слоя CASH.

Однако при любых обстоятельствах этот слой является полупроницаемым, а именно, только для молекул воды и только в одном направлении: от объемной воды порового пространства цементного теста к поверхности цементного зерна.

Продукты же гидратации и последующих растворения и гидролиза в обратном направлении через слой проникать не могут по двум причинам. Во-первых, размер гидратированных продуктов растворения и гидролиза значительно превышает размеры молекулы воды, т.е. их размеры больше размера дырки, оставленной водой. Во-вторых, на место этой дырки будет, как мы уже указывали, стремиться новая молекула воды из порового пространства цементного теста. А в-третьих, и на наш взгляд, это главное, растворения и гидролиза как таковых, в стесненных условиях между слоем CASH и поверхностью цементного зерна, без связи и непосредственного воздействия свободной объемной жидкости и быть не может.

Однако проникновение воды во внутреннюю полость между слоем гидросульфатоалюмината кальция и поверхностью цементного зерна с целью гидратации последнего будет, конечно же, вызывать давление на слой изнутри. Этот слой, как мыльный пузырь или надувной шарик, будет некоторое время «раздуваться», увеличиваясь в объеме, а затем треснет в нескольких местах. Однако в от-

личие от других предположений [7], мы считаем, что он именно треснет в нескольких местах, а не исчезнет бесследно. Нет никаких причин для того, чтобы этот слой исчез бесследно.

В первую очередь, незначительная, в силу низкой скорости диффузии воды, запасенная при «раздувании» кинетическая энергия внутри слоя, наряду с высокой вязкостью окружающей слой среды, не позволят ему разлететься на кусочки подобно колесу большегрузного автомобиля.

Во-вторых. После разрушения свободная вода из межчастичного пространства цементного теста устремляется вовнутрь слоя к гидратированной поверхности цементного зерна. В это время может происходить частичное разрушение слоя около пробоины. Разрушение может быть обусловлено колебаниями концентрации жидкой фазы, а также механическим воздействием от встречных потоков — воды к цементному зерну и гидратированных продуктов растворения и гидролиза в обратном направлении. Однако же, подчеркиваем, разрушение будет лишь частичным.

Главное, что лепестки слоя CASH в зоне контакта цементных частиц сохранятся.

Повторяется процесс выноса продуктов растворения и гидролиза в поровое пространство цементного теста, насыщение двойного электрического слоя и, наконец, образование очередного полупроницаемого слоя гидросульфоалюмината кальция.

На этой стадии процесс контролируется диффузионными явлениями и водоцементным отношением, поскольку по данной схеме он может развиваться только при наличии свободной воды в межчастичном пространстве цементного теста.

С течением времени возникают условия, когда свободной воды на дальнейшую гидратацию цементного зерна не хватает. Возрастающее разрежение может быть компенсировано за счет избытка воды в соседней поре. Когда же ее и там не окажется, то возникший дефицит в результате резко возрастающего отрицательного давления должен привести к образованию пузырька пара. Этот момент характеризуется резким усилением подсоса влаги и ее перемещением с большой скоростью по телу твердеющей системы. Начало и конец этого периода мы склонны связывать с началом и концом схватывания цементного теста.

В конце периода интенсивного влагопереноса, когда на гидратацию будет исчерпана почти вся свободная вода, поры цементного теста заполнит воздух. В результате образуется высокоразвитая поверхность раздела «жидкость-газ» с резко увеличивающимся значением поверхностного натяжения на своей границе. Это приводит и к значительному увеличению структурной прочности системы — цементное тесто схватилось.

Получается, что только наличие слоя (или слоев) гидросульфоалюмината кальция, в силу того, что он (или они) сдерживает за счет контролируемой диффузии количество потребляемой на гидратацию воды, обуславливает существование периода между началом и концом схватывания у цементного теста. В других системах, например, гипсовое тесто, этот процесс развивается лавинообразно, что исключает либо почти исключает наличие начала и конца схватывания.

Таким образом, на этой стадии структурная прочность системы будет определяться свободной поверхностной энергией стенок и размером капилляров (прочность на сдвиг), и структурой, и насыщенностью межслоевых прослоек воды, и двойного электрического слоя (контактная прочность).

Свободной воды практически не осталось, однако ее достаточно много в сольватированном виде на внешней стороне полупроницаемого слоя (или слоев) гидросульфоалюмината кальция, а также в самой его структуре. Продолжающаяся топохимическим путем гидратация цементных зерен под слоем гидросульфоалюмината кальция вызывает осмотический подсос влаги в эту внутреннюю полость полупроницаемого слоя. Объем продуктов гидратации растет, что вызывает распрямление лепестков слоев CASH близлежащих частиц цемента. Тем самым возрастает площадь контакта между слоями и, соответственно, прочность всего камня.

Связь между слоями CASH близлежащих цементных частиц осуществляется через прослойки диполей адсорбированной воды.

Здесь следует заметить, что влага на гидратацию цементных зерен будет уходить не только с внешней стороны слоя CASH, но и из его структуры, что впоследствии неминуемо вызовет его перекристаллизацию.

Продукты растворения и гидролиза, оказавшиеся снаружи слоя гидросульфоалюмината кальция, а точнее в поровом пространстве цементного теста, по мере ухода воды вовнутрь слоя, а также ее испарения, достигают состояния пересыщения и выпадают из раствора с образованием кристаллов соответствующих минералов. В подавляющем своем большинстве это кристаллы гидроксида кальция.

Внутри же полупроницаемого слоя процесс образования кристаллогидратов идет топомимическим путем. Основную роль здесь играет взаимодействие с водой алита и белита. Именно здесь создается мелкокристаллическая структура с гелевой пористостью. По мере образования этих кристаллогидратов увеличивается прочность образующегося цементного камня. Она растет за счет увеличения площади контакта слоев CASH соседних гидратирующихся зерен цемента.

Так в общих чертах может быть описан предлагаемый нами механизм твердения цемента. Наш взгляд, он может быть распространен также на другие гидравлические вяжущие вещества, как моно-, так и полиминеральные.

Такой подход позволяет объяснить многие свойства цементного камня, а также порой парадоксальное поведение цементно-водных систем как с изменяющимся составом клинкера, так и при введении различных минеральных и органических добавок.

Также в связи с этим открываются новые возможности по изменению технологии изготовления бетонных изделий и приданию им новых свойств, чего можно достичь, оказывая соответствующее воздействие на определенном этапе твердения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Якимович В.Д. Коагуляционное структурообразование цементного теста. Материалы VIII международного научно-практического семинара «Проблемы технологии производства строительных материалов, изделий и конструкций, строительства зданий и сооружений, подготовки инженерных кадров для строительной отрасли»: Минск, БГПА, 2001.
2. Н.Санкин, В.С.Тесленко. Разрушение двойного электрического слоя слабой ударно-акустической волной. Институт гидродинамики СО РАН, 630090, Новосибирск Тр. IV Международного конгресса по химии цемента.- М.: Стройиздат, 1976.- 453с.
3. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона.- М.:Стройиздат, 1981.- 464с.
4. Брунауэр С.Адсорбция газов и паров.- М.: Государственное издательство иностранной литературы, 1948.- 790с.
5. Jennings H.M., Pratt P.L. On the Hydration of Portland Cement. Гидратация портландцемента. //Proc. Brit. Ceram. Soc. -1979. -№28. -pp.179-193.
6. Birchall J.D., Howard A.J., Bailey J.A. On the hydration of Portlandcement. О гидратации портландцемента. //Proc. Roy. Soc. -London. -1978. A360, №1702. -pp.445-453.

УДК 693.22.004.18

Астафьев Я.В.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЙ ТЕОРИИ "ИЗЛИШКА ПАСТЫ" ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ СОСТАВОВ САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ НАПРЯГАЮЩЕГОСЯ ЦЕМЕНТА

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в технологии бетона все больше внимания уделяется направлению, связанному с разработкой составов высокофункциональных самоуплотняющихся бетонов, показывающих наравне с требуемой прочностью и долговечностью превосходную способность к уплотнению под действием собственного веса, обладающих высокой устойчивостью против сегрегации, обеспечивающих воздухоотделение в момент укладки и растекания. Такие бетоны могут быть уложены в густоармированные конструкции без применения вибрации, обеспечивая высокое качество поверхности. Однако существует много неопределенностей относительно соотношений компонентов и метода подбора составов таких бетонов. Кроме того, для оценки консистенции таких бетонных смесей не могут быть применены стандартные методы, содержащиеся в действующих нормативных документах [1]. Чрезвычайно важной задачей является выявление критериев и механизмов, необходимых для достижения характерных свойств самоуплотнения. В настоящее время существует лишь разрозненные рекомендации по определению составов самоуплотняющихся бетонов и расчетно-экспериментальные методики подбора составов самоуплотняющихся бетонов [2].

В соответствии с [3] прогнозирование свойств самоуплотняющихся бетонов может быть выполнено, опираясь на реологию исходной бетонной смеси. Применяя теорию многофазного потока, бетон упрощенно рассматривают как двухфазный поток, что позволяет объяснить с точки зрения реологии поведение заполнителей в бетонных смесях. В качестве базовой теории согласно [3] принимают теорию "излишка пасты", которая выявляет зависимости, возникающие при взаимодействии