

УДК 666.972.16

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ БЕТОНА ОТ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И ЭНЕРГИИ СВЯЗИ МЕЖДУ ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИМИ

П.В. Корниенко

Павлодарский государственный университет

им. С.Торайгырова

Проблема повышения надежности и безопасности зданий и сооружений многофакторная. Для возведения современных зданий и сооружений необходимы бетонные и железобетонные конструкции высокой надежности, в том числе прочные, ремонтоспособные, сейсмостойкие, долговечные и радиационночистые [1].

За последние годы произошел не прогресс, а по существу, регресс в качестве изготовления конструкций и возведения объектов из бетона и железобетона [2]. В результате этого участились случаи преждевременных деформаций и разрушений конструкций, зданий и сооружений.

Разрушения зданий и сооружений за последние десятилетия, которые произошли после землетрясений в Узбекистане, Армении и Турции, а также после ряда взрывов и наводнений в условиях чрезвычайных ситуаций, показывает, что одной из главных причин низкой прочности и долговечности объектов является применение, для их строительства бетона и железобетона низкого качества.

Принципиальное улучшение качества бетонов и конструкций из них связано с использованием высококачественных заполнителей — песка и щебня, вяжущих веществ, принципиальной модернизацией существующей технологии изготовления бетонов и железобетонов на заводах-изготовителях, качественным выполнением бетонных работ непосредственно на строительных площадках [3].

Необходимость получения материалов в виде искусственных конгломератов или композитов с наперед заданными свойствами требует возвращения к понятиям зависимости физико-технические свойства от структуры, строения, как исходных компонентов, так и проектируемых материалов. При этом все эти связи необходимо рассматривать в виде динамической системы, которая меняется в технологическом процессе производства так и в условиях эксплуатации.

Организовать в технологическом плане производство материалов, изделий и конструкций имеется много путей в зависимости от различных доступных местных компонентов и вяжущих веществ. Занимаясь проектированием составов, с использованием известных закономерностей для различных видов бетона и, учитывая влияние технологических параметров производства на формирование материала с требуемыми свойствами, мы должны обратить особое внимание на формирование новообразований и порового пространства основного компонента — цементного камня в бетоне.

При этом необходимо учитывать, чтобы пресектируемый материал в изделиях, да и сами изделия в процессе эксплуатации не меняли своих свойств под действием окружающих факторов, в течение пресектируемого периода эксплуатации с учетом класса и нормативных документов.

В работе [4] структура цементного камня представлена твердой фазой и поровым пространством, заполненным жидкостью или газом, причем важнейшие свойства бетона зависят от физических и физико-химических характеристик и каркаса, и порового пространства. Следовательно, целесообразно такое совместное рассмотрение капиллярно-пористого цементного камня в бетоне, которое позволит одновременно учесть формирование как его твердой фазы, так и порового пространства. Это предполагает общность подхода к ним, построенного по единому достаточно строгому признаку. Крайне желательно, чтобы одновременно с помощью выбранного признака учитывались и дефекты структуры твердой фазы цементного камня, от которых зависят физико-механические и деформативные свойства бетона. Наконец, важно, чтобы выбранная классификация по возможности позволяла рассматривать процессы, протекающие при становлении структуры цементного камня, в кинетическом аспекте.

Наиболее логично в качестве основы для подобной систематизации выбрать линейные размеры капилляров, пор и элементов каркаса. Вместе с тем, если известно несколько классификаций бетонов, основанных на различиях в их поровой структуре [6, 7, 8], то классификации твердой фазы цементного камня, построенной по принципу дисперсности частиц, нет. Поэтому в развитие представления об уровнях структуры, предложенного для оценки коррозионной стойкости бетона, мы рекомендуем следующую общую градацию капилляров и структурного каркаса с учетом дефектов в последнем.

Надмолекулярный уровень дисперсности; $D = 2 \cdot 10^8 - 4 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} (10^{-9} < l < 5 \cdot 10^{-9} \text{ м})^*$.

(* Дисперсность D , как известно, связана с характеристическим размером частиц l зависимостью $D = 1 / l$.)

Несмотря на весьма узкий интервал изменения l , первый уровень дисперсности твердой фазы очень важен, так как он включает в себя размеры частиц, отвечающие устойчивым трехмерным зародышам. Этим и определяется низшая граница надмолекулярного уровня: частицы меньшего размера не способны к самостоятельному существованию, т. е. вероятность их распада выше, чем вероятность дальнейшего роста. Вместе с тем частицы этого уровня должны обладать свойствами фазы, т. е. иметь в ширину не менее трех элементарных ячеек. Твердые частицы, относящиеся по дисперсности к надмолекулярному уровню, при различном фазовом и химическом составе объединяются общим признаком — чрезвычайно развитой поверхностью и, как следствие этого, отсутствием постоянного значения межфазовой энергии σ_r , которая зависит от их размеров

$$\sigma_r = \sigma (1 - a_1 / l), \quad (1)$$

где σ - межфазовая энергия бесконечно большой частицы, т. е. частицы, для которой значение межфазовой энергии перестает зависеть от ее размера; a_1 — константа.

Для таких частиц не выполняется известное уравнение Томсона—Кельвина:

$$r' = 2M\sigma / RT\rho \cdot \ln C / C_\infty, \quad (2)$$

где r' — критический радиус частицы; M — молекулярная масса; R - газовая постоянная; T - абсолютная температура; ρ — плотность; C и C_∞ - соответственно растворимость частиц радиусами r и бесконечно большого.

Следовательно, верхняя граница надмолекулярного уровня также имеет вполне определенный физический смысл: она соответствует такой дисперсности частиц, при которой σr для них перестает зависеть от их размера, т. е. $\sigma r = \sigma$ и справедливо уравнение (2).

Однако абсолютное значение l для верхнего предела дисперсности, как и для нижнего, нельзя обозначить какой-то одной цифрой*, оно зависит от кристаллохимических особенностей и физических параметров образующихся фаз. Так, известно, что гидросиликаты кальция нередко растут только в направлении цепей главных валентностей, поэтому их эквивалентный размер для надмолекулярного уровня соответствует не максимальной длине, а ширине этих гидратов, составляющей в случае трех слоев 3 нм (толщина элементарной ячейки равна ~ 1 нм). Выделение надмолекулярного уровня в самостоятельный при изучении структурообразования, согласно [4], необходимо по трем основным причинам: во-первых, этот уровень дисперсности соответствует самой начальной стадии формирования первичного каркаса будущей структуры цементного камня, протекающей в объеме коагуляционной структуры свежего цементного теста. При этом непрерывный структурный каркас еще может не образоваться, однако уже имеются отдельные контакты между возникшими или уже растущими частицами новой фазы. Во-вторых, в надмолекулярный уровень дисперсности точно вписывается дисперсность “пор геля” (по терминологии [8]), занимающих около 28 % объема твердой фазы [8, 9]. Форма этих пор чаще всего щелевидная, поэтому можно учитывать либо минимальное расстояние между формирующими их стенками, либо средний эквивалентный размер, который составляет примерно 1,5-4 нм.

При этом энергия связи с твердой поверхностью основного количества воды, находящейся в порах геля, сопоставима с энергией связи конституционной воды в высокогидратных новообразованиях цементного камня (адсорбированный монослой или не очень сильно отличающийся от него второй слой). Даже если принять для усредненного диаметра пор геля h значение 3-4 нм, то и тогда вода в них находится под столь сильным влиянием поля сил стенок, что ее средняя плотность, электропроводность, вязкость, температура замерзания и некоторые другие показатели будут отличаться от таковых для свободной воды. Соответственно при этом не удастся использовать ни уравнения Кельвина (при замене в нем отношения концентраций C/C^∞ давлениями пара p/p^∞), ни уравнения Лапласа

$$\Delta p = 2\sigma / r \quad (3)$$

В-третьих, надмолекулярному уровню соответствует ширина дислокации, которые, как и другие несовершенства структуры в сильной степени влияют на физико-механические свойства и ползучесть бетона (точечные дефекты, например, вакансии или дырки, имеющие размеры атомов или молекул, находятся вне этого уровня). Благодаря введению градации надмолекулярного уровня удастся полнее учесть влияние добавок, особенно сильно проявляющееся именно в условиях становления структуры цементного камня в бетоне.

Субмикроскопический уровень: $D = 10^7 - 2 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$ ($5 \cdot 10^{-9} < l < 10^{-7} \text{ м}$).

Как видно, дисперсность твердой фазы, относящейся ко второму уровню, отвечает частицам коллоидных размеров ($10^{-9} - 10^{-7} \text{ м}$), если не считать той ее части, которая отнесена нами к надмолекулярному уровню.

Во второй уровень попадает основная масса гидратных новообразований, слагающих структуру цементного камня*, в том числе и в зоне его контакта с заполнителями и

* Это замечание справедливо также для верхних и нижних пределов остальных уровней дисперсности

арматурой. Этой же дисперсностью обладают отдельные оставшиеся в цементном камне не полностью прогидратированные зерна вяжущих.

Существенно, что и среднее статистическое расстояние между дислокациями и некоторыми другими дефектами в твердой фазе цементного камня также соответствует этому уровню дисперсности. Как известно [8, 9, 7, 10], и размеры значительной части капилляров, причем тех, которые преимущественно определяют газо- и водопроницаемость бетона, также лежат в пределах $5 \cdot 10^{-9} - 10^{-7}$ м**.

Важность этого уровня дисперсности для теории и практики очевидна. Именно на этом уровне в полной мере проявляются особенности коагуляционного, условно-коагуляционного и кристаллизационного структурообразования, а также формируется поровое пространство цементного камня. Частицы указанной дисперсности обладают всеми основными хорошо известными свойствами коллоидных частиц: способностью к броуновскому движению, ближней и дальней коагуляции, полупроницаемостью, приводящей к осмотическим явлениям [11, 7] и т.д.

С позиций формирования структуры цементного камня наиболее характерные различия между этим и предыдущим уровнем заключаются в том,

что на надмолекулярном уровне идет, главным образом, возникновение зародышей новой фазы, причем эти процессы протекают в кинетической области, а на субмикроскопическом уровне в основном идет рост новой фазы, причем с диффузионным контролем за процессом. Как уже говорилось, верхняя граница субмикроскопического уровня для твердых частиц имеет достаточно строгий физический смысл; напомним, что для нее уравнение Кельвина неприемлемо, но уже по другой причине, чем та, которая указывалась при рассмотрении предыдущего уровня: в данном случае растворимость C частиц больших размеров достигает равновесного значения C_{∞} , т. е. $C / C_{\infty} = 1$ и $\lg C / C_{\infty} = 0$.

Точно также физически обоснован выбор предельного значения диаметра капилляров цементного камня, попадающих в субмикроскопический уровень. Во-первых, при $h \geq 10^{-7}$ м и нормальном барометрическом давлении теряется способность к массовой капиллярной конденсации влаги, т. е. влага может заполнять капилляры только при ее непосредственном соприкосновении с капиллярно-пористым телом*. Во-вторых, при h , близком к 10^{-7} м, механизм переноса газов через капилляры меняется [5] (длина свободного пробега молекул газа при атмосферном давлении составляет примерно

$0,6 \cdot 10^{-7}$ м). Кроме того, при $h \geq 10^{-7}$ м, как показали экспериментальные исследования [5], значения поверхностного натяжения воды σ и ее вязкости в гидрофильных капиллярах с диаметром $h \geq 10^{-7}$ м соответствуют табличным данным для свободной воды. В отличие от этого, при меньшем значении h начинает сказываться силовое поле стенок капилляров и указанные параметры воды могут измениться.

Добавки в бетон оказывают влияние и на субмикроскопическом уровне дисперсности частиц, хотя очевидно, что их действие началось раньше.

Микроскопический уровень: $D = 10^4 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ ($10^{-7} < l \leq 10^{-4}$ м). В отличие от двух предыдущих уровней установление верхнего предела размеров частиц твердой фазы для этого Уровня носит весьма условный характер, хотя и оправдано практическими соображениями: к нему отнесен весь спектр частиц вяжущих, включая самые крупные фракции, и некоторые новообразования: гидроксид кальция, составляющий около 15 %

*С оговоркой, что длина волокнистых гидросиликатов кальция значительно превышает их толщину.

** Нередко их называют микропорами, не выделяя отдельно поры геля

* Известно, капилляры имеют переменный по длине диаметр, поэтому речь идет о его некоторой усредненной величине поверхностного натяжения и почти не искаженную силами тяжести

общей массы твердой фазы цементного камня, гипс, основные соли, например, гидроксихлориды кальция, карбонат кальция и некоторые другие соединения. Кроме того, частицами этих размеров характеризуется ряд продуктов, вызывающих физическую коррозию бетона и кристаллизующихся в его порах, а также выделяющихся на его поверхности в виде высолов при введении отдельных добавок. По своим размерам к этому уровню относятся и дефекты структуры, возникающие в бетоне в виде микротрещин при термическом напряжении, усадке, под давлением продуктов коррозии арматуры и цементного камня, при работе конструкции под статической и динамической нагрузкой и т. д. При этом нужно учитывать концентрацию напряжений в микрообъемах бетона вблизи заполнителей.

Наконец, в третий уровень вписываются диаметры макрокапилляров, для которых, в отличие от твердых частиц, максимально возможные размеры можно установить достаточно строго; поры с таким усредненным диаметром ($l \leq 10^{-4}$ м) принадлежат к категории капилляров² при высоте бетонных изделий порядка 1 м.

В капиллярных порах поверхность жидкости принимает форму, обусловленную силами. Поровое пространство цементного камня на микроскопическом уровне** заполнено не только жидкой, но и газовой фазой — заземленным воздухом, а введении газообразующих добавок — и другими газами. Таким образом, поровое пространство обычно представлено помимо пор геля и чередующихся с ними макрокапилляров также пересекающимися их воздушными полостями. В первом приближении можно принять, что в цементном камне субмикро- и макрокапилляры (в указанном выше смысле этого слова) сообщаются друг с другом как непосредственно, так и посредством “пор геля”, т. е. капилляров надмолекулярного размера (“изолированные” капилляры), и прерываются условно-замкнутыми порами, в том числе и заполненными газовой фазой. При этом доля пересекающихся друг с другом капилляров растет, а доля условно-замкнутых пор уменьшается с увеличением В/Ц.

Влияние добавок в бетон сказывается на микроскопическом уровне преимущественно не непосредственно, а косвенно, так как добавки влияют на структурно-механические свойства цементного камня на более высоких уровнях дисперсности. Кроме того, добавки могут изменить в бетоне соотношение между пересекающимися друг друга и «условно-изолированными» капиллярами, сообщаемыми между собой благодаря наличию пор геля.

Макроскопический уровень: $D < 10^4$ м⁻¹ ($l > 10^{-4}$ м) характерен для бетона с мелким и крупным заполнителем в его составе и для изделий из него. Ему соответствуют макронеоднородности и макродефекты, проявляющиеся, в частности, в существовании масштабного фактора при механических испытаниях бетона.

К макроскопическому уровню относятся и размеры крупных воздушных пузырьков, каверн и раковин в бетоне, образующихся например, при некачественном уплотнении бетонной смеси. Для них, естественно, не пригодно уравнение Лапласа. Их число и диаметр можно значительно уменьшить с помощью добавок, в частности пластифицирующих.

Предлагаемая классификация позволяет с единых позиций рассмотреть структуру цементного камня и структуру бетона с учетом их порового пространства.

Проанализируем теперь с учетом уровней дисперсности образование цементного камня в бетоне, в том числе и с добавками. На первом этапе, начиная с первых минут

** Естественно, речь идет о среднем эффективном диаметре пор, так как из рассмотрения исключается адсорбционно-связанная вода монослоя (частично, полислоев), не участвующая в процессе фильтрации.

после затворения цемента водой (когда процессы гидратационного твердения еще только начинаются), для цементного теста, растворной и бетонной смеси характерна преимущественно коагуляционная структура с обязательными для нее прослойками дисперсионной среды, причем равновесное значение толщины этих прослоек, как и продолжительность сохранения подобной структуры, в большой мере зависит от применяемых добавок (поверхностно-активные вещества обычно удлиняют период существования подобных структур, электролиты — сокращают его). В дальнейшем, по мере развития процессов гидратации, на фоне коагуляционной структуры возникают, а затем начинают доминировать условно-коагуляционные и кристаллизационные*** структуры, причем их относительный вклад в общее структурообразование зависит, помимо вида цемента и состава бетона, также от химической природы и концентрации добавок. По-видимому, при прочих равных условиях для бетонов на мономинеральных вяжущих (например, гипсовых) более существенную роль могут играть кристаллизационные, а на полиминеральных цементах - условно-коагуляционные структуры. Однако ни при каких условиях механические и деформационные свойства бетонов зрелого возраста не могут определяться законами коагуляционного структурообразования.

Анализ образующихся структур с позиций уровней дисперсности показывает, что условно-коагуляционная и кристаллизационная структуры формируются вначале на надмолекулярном (образование зародышей новой фазы), а затем на субмикроскопическом уровне на стадии роста кристаллов и появления первичного каркаса. Если же говорить о контактных поверхностях, — а именно они и определяют характер и прочность связей в цементном камне и бетоне, — то они занимают лишь часть площади новообразований, а условнокоагуляционные контакты в первом приближении можно рассматривать как точечные.

Условно-коагуляционные и кристаллизационные структуры упрочняются в процессе гидратационного твердения часто путем увеличения площади контакта между частицами вследствие выделения из пересыщенных растворов в этой зоне двухмерных зародышей. Подобное наращивание “шва”, приводящее к упрочнению структуры, происходит потому, что участки, непосредственно примыкающие к контактным поверхностям, в силу их геометрических особенностей и по некоторым другим причинам (см. выше) становятся энергетически наиболее выгодными для предпочтительного роста здесь новой фазы.

Таким образом, если твердая фаза цементного камня в бетоне по своей дисперсности относится преимущественно к надмолекулярному и субмикроскопическому уровням, а участвующие в ней исходные фазы и наиболее крупные гидратные новообразования даже к микроскопическому уровню, то основные реакции и процессы, приводящие к формированию структуры и обуславливающие ее прочность и деформативность, протекают на молекулярном уровне, т. е. лежат вне перечисленных уровней дисперсности.

Из этого обстоятельства вытекают два важных вывода:

Во-первых, изучение механизма действия добавок нужно начинать не с уровней структур твердения, а с молекулярного уровня (т. е. уровня, отвечающего процессам и реакциям между молекулами и ионами).

Во-вторых, совершенно очевидно, что невозможно “перескочить” от реакций и процессов, протекающих на молекулярном уровне и приводящих к образованию твердого капиллярно-пористого тела, непосредственно к прочности цементного камня и тем более бетона, измеряемой на образцах макроскопических размеров, минуя при этом промежуточные уровни дисперсности, т. е. не учитывая всевозможные дефекты структуры бетона.

***Или, в более общем виде, кристаллизационно-конденсационные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бровцын А.К. Повышение надежности и безопасности зданий и сооружений // Стандарт и качество. – 2003. - № 3. – С. 80 – 81.
2. Бровцын А.К. О системе управления качеством в строительстве // Стандарты и качество. — 1999. — № 1. — С. 45—46.
3. Бровцын А.К. Прочность бетона // Строительный эксперт. — 1999. — № 18 (61).-С. 8.
4. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. - М.: Стройиздат, 1989. – 187 с.
5. Лыков А.В. Теория сушки. – М.: Энергия, 1968. – 470 с.
6. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И., Рубинина Н.М. Исследование кинетики кристаллизации гидросульфатоалюмината кальция // ДАН СССР.т 145, №5. 1962. –С. 1089 - 1091
7. Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. – М.: Стройиздат, 1979. – 344 с.
8. Пауэрс Т.К. Физическая структура портландцементного теста // Химия цементов / Под ред. Тейлора Х.Ф.У: Пер. с англ. – М.:Стройиздат, 1969. – С 300 – 319
9. Ступаченко П.П. Влияние структурной пористости гидротехнического бетона на его свойства и долговечность // Защита строительных конструкций от коррозии // НИИЖБ. – М.: Стройиздат, 1966. – С 67 – 84.
10. Шестоперов С.В. Долговечность бетона. – М., 1966. -500 с.
11. Бабушкин В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона. – М.: Стройиздат 1968. – 187 с.

Түйіндеме

Цемент тасының құрылымының капилярларының бойлық өлшемдеріне, ішкі қуыстардың және олардың құрылымдарының қаңқасына байланысты бетонның қасиеттерінің қалыптасуына анализ берілген

Resume

The article analysis of depend on property on concretes to floyly processes are become of structure of cemently stone with use linely sizes of dropses, cells and elements of structure the frame.