

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ, СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ И ТВЕРДЕНИИ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

Г.Н. Пшеничный, доц. Кубанского государственного технологического университета,
канд. техн. наук, pgn46@mail.ru

Существующие отечественная трехстадийная схема и западная пятистадийная модель твердения портландцемента и материалов на его основе не отражают в должной мере реальный процесс, подтверждением чего является масса до сих пор не выявленных вопросов и не решенных проблем. Как следствие, сформулированная еще в 60-е годы прошлого столетия тенденция «направленной» технологии бетона «с наперед заданными свойствами» так и осталась благим пожеланием, теоретические производственные основы заменены банальным кубико-прочностным подходом. Анализ работ в области гидратации клинкерных вяжущих веществ и формирования структуры твердения показал важную роль протекающих на границе раздела фаз электроповерхностных явлений. Взаимодействие реагентов следует рассматривать исключительно с позиций переходного «активированного комплекса» (по Г. Эйрингу), что и является целью настоящей работы.

Ключевые слова: портландцемент, гидратация минералов, стадийность процесса, микробетон, поверхностно-активные зоны, надежность бетонов.

ON THE INTERACTION, STRUCTURE AND HARDENING OF CEMENT SYSTEMS

G.N. Pshenichny, Associate Professor, Kuban State Technological University, Doctor of Engineering, pgn46@mail.ru

The existing domestic three-stage scheme and the western five-stage model of hardening Portland cement and materials based on it do not adequately reflect the actual process, as evidenced by the mass of issues that have not yet been identified and unsolved problems. As a consequence, the trend of «directed» concrete technology «with predefined properties», formulated as early as the 1960s, remained a good wish, the theoretical production bases were replaced by a banal cube-strength approach. The analysis of works in the field of hydration of clinker binders and the formation of the hardening structure has shown an important role of the electro-surface phenomena occurring at the interface. The interaction of the reagents should be considered only from the standpoint of the transition «activated complex» (according to G. Eyring), which is the purpose of this work.

Keywords: Portland cement, hydration of minerals, process staging, micro-concrete, surface-active zones, reliability of concretes.

В качестве иллюстрации трех стадий отвердевания цемента в отечественном бетоноведении используется кинетика структурной прочности (рис. 1, А), за рубежом (пятистадийный процесс) — динамика тепловыделения (Б). Принципиальное отличие: в отечественной модели химический процесс (гидролиз силикатов кальция с «выделением извести») осуществляется немедленно после соприкосновения реагентов, в западной — спустя временной (индукционный) интервал (S_1+S_2), завершающийся основным экзотермическим эффектом.

Заметим, западная позиция, касающаяся начала гидратации минералов цемента, более рациональна, учитывая отсутствие на данном временном этапе экзотермии (быстротечное и малоощутимое выделение тепла при смешении компонентов — «мера свободной извести»

[3], что легко проверяется значительно меньшим тепловым эффектом лежалых цементов). К тому же, представленные на рис. 1 кривые имеют далеко не лекальный, а явно выраженный волнообразный вид (рис. 2), полностью согласующийся со «скачкообразным» характером твердения цементных составов [6].

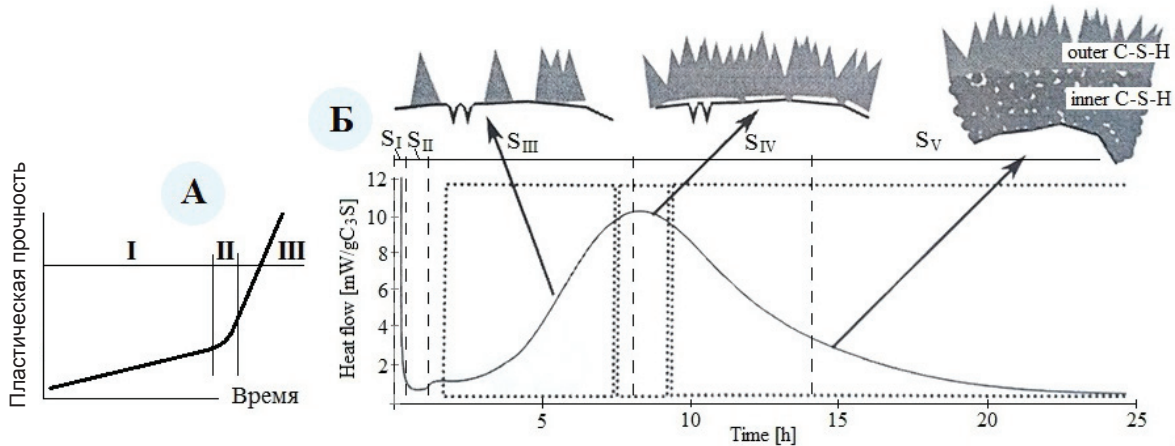


Рис. 1. Нарастание структурной прочности бетонной смеси [1] и взаимосвязь основного пика тепловыделения с ростом C-S-H «игл» [2]

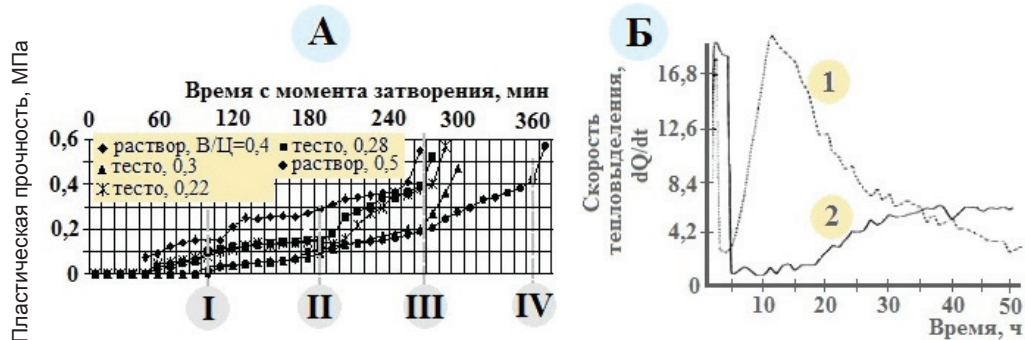


Рис. 2. Кинетика пластической прочности нормально твердеющих цементных составов (А) [4] и скорость тепловыделения цемента воскресенского завода (Б) [5]

1 – с добавкой 5% гипса; 2 – без добавки гипса

До сих пор является дискуссионным путь (сквозьрастворный, топохимический или их симбиоз) превращения пластичной цементной массы в камень. И хотя предпочтение отдано кристаллизационной «теории твердения», тем не менее, она неоднократно подвергается критике и сомнению в адекватном отражении реально протекающего процесса [7, 8 и др.]. В этом отношении отметим исследования, выполненные в составе программы NASA с применением метода квазиупругого рассеивания нейтронов (QENS), позволившие заключить об аморфной структуре C-S-H [9], что позже было подтверждено специалистами Массачусетского технологического института [10]. Таким образом, массово используемые сквозьрастворная схема гидратации цементных минералов и кристаллогидратная морфологическая сущность новообразований не находят экспериментального подтверждения.

Отметим ряд существующих в бетоноведении «белых пятен» и противоречий. Не понятна природа и физическая сущность индукционного периода, причин и механизма гидролиза силикатов кальция, «движущей силы» структурообразования и формирования микробетона, его морфологического устройства, адаптационной способности и т.д. Технологическим совершенством, к примеру, считается полное превращение цементных зерен в гидратированные соединения, что откровенно противоречит эксперименту, указывающему на неизменность их габаритов при любых температурно-влажностных условиях и сроках твердения (более того, объем зерен даже увеличивается за счет выдавливания в поровое пространство поверхностного высокопористого аморфного гидрата). В последние годы интенсивно тиражируются высокопрочные самоуплотняющиеся бетоны, способ получения которых (снижение расхода воды, применение гиперпластификаторов) вызывает справедливое опасение [11]. Научно-техническое прогнозирование заменено кубико-прочностной методологией; высокая прочность считается определяющим параметром, едва ли не синонимом долговечности и надежности бетонов. Образно говоря, сложившаяся теоретическая база отечественного бетоноведения напоминает ком постоянно накручивающихся проблем и нестыковок, что и определяет наметившуюся тенденцию развития строительной отрасли, как малопривлекательный «путь преследования или копирования» [8] не всегда праведных зарубежных аналогов.

Между тем, гидратационная проблема решается достаточно просто при несколько отличном от традиционной трактовки подходе. У всех теоретических воззрений есть общий признак — момент контакта химически активных реагентов. Этот признак является определяющим в процессе, требующим особого внимания. Взаимодействие цемента с водой осуществляется на границе раздела фаз, однако, не за счет вторичных и зависимых (растворительных, гидролизных, хемосорбционных) действий, а путем определяющей роли электростатических взаимодействий, формирования в межфазной зоне переходного активированного комплекса [12].

При соприкосновении реагентов происходит «гашение» свободной CaO со слабо выраженной (особенно для лежалых цементов) начальной экзотермией. На поверхности цементных зерен мгновенно формируется двойной электрический слой (ДЭС) не плоской (с равномерно размазанным гельмгольцевским слоем зарядов) конфигурации, а в виде локально рассредоточенных пористых (доменных) полимолекулярных водных скоплений (рис. 3, А) диаметром около 0,5 мкм, впервые обнаруженных американскими исследователями в середине прошлого столетия [13, с. 234].

Элементарное образование имеет наиболее рациональный сферический вид, однако, вряд ли напоминающий опрокинутую на минеральную поверхность полусферу; это, скорее, многоопорная шатровая «конструкция». По аналогии с наиболее устойчивыми шестимолекулярными «квантами воды» (по К. Джордану), шестилучевой симметрией снежинок, шестигранной конфигурацией водных скоплений [14, рис. 1] можно заключить о шестиопорном шатровом строении активированных комплексов. Опорными элементами дипольных сводов также не являются мономерные объекты, как показано на схеме (рис. 3, А), однако это — предмет дальнейшего уточнения, не играющий принципиальной роли в пояснении хода процесса.

Таким образом, экспериментально установленный факт — в момент соприкосновения цементных зерен с водой на поверхности твердой фазы, подчиняясь геометрии и гидратационной характеристике активных центров, появляются определенным образом рассредоточенные пространственные полимолекулярные образования. Их метастабильность обусловлена избытком несбалансированных под полимолекулярными сводами зарядов минеральной подложки и динамизмом (тепловым колебательным, вращательным движением) диполей. Электромагнитное воздействие энергетически не насыщенных активных центров твердой фазы вызывает ослабление, эстафетное разрушение водородных связей кластеров,

постепенную концентрацию диполей у адсорбционных центров (показано стрелками на рис. 3, А), накопление на поверхности цементных зерен свободных носителей заряда. Повышающийся ξ -потенциал пространственного двойного электрического слоя является причиной возбуждения энергетической системы «адсорбат – адсорбент», достигающей критического уровня, разрушающего водородные и химические связи комплекса. Часть ионов кальция из структуры минералов выталкивается в жидкую среду, определяя начало основного экзотермического эффекта; появившиеся высокорекреационные продукты распада молекул воды (гидроксоний, модификации гидратов протона) взаимодействуют с кремнекислородными гидролизными остатками твердой фазы. Образовавшийся гидрат в виде локально рассредоточенных аморфных скоплений покрывает поверхность клинкерных частиц. Контракционный эффект, наряду с интенсивным потреблением зернами порции диполей (для формирования очередного активированного комплекса), вызывает появление в межзерновых пустотах «движущей силы» отвердевания – вакуума [15], организующего цементную систему, что фиксируется первым «скачком» структурной прочности спустя 90 ± 10 мин с момента с момента затворения цемента водой.

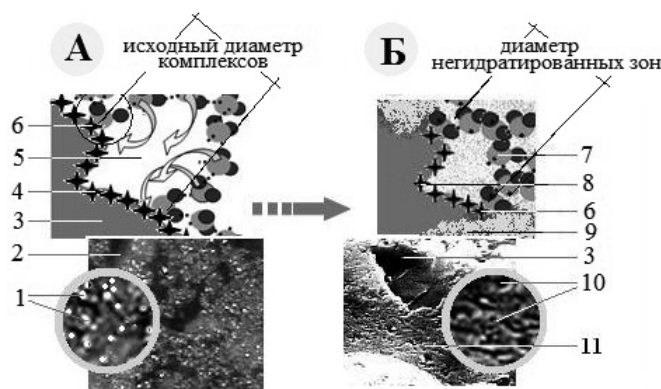


Рис. 3. Схема и общий вид начального (А) и конечного (Б) состояний взаимодействующей цементной системы

- 1 – переходные энергетические комплексы; 2 – поверхность клинкерного зерна; 3 – массив зерна; 4 – активный центр; 5 – дипольный свод; 6 – адсорбционный центр; 7 – молекулы воды; 8 – остаточный активный центр; 9 – гидратный продукт; 10 – остаточные негидратированные зоны; 11 – экранная гидратная оболочка

Появление очередного комплекса с соответствующим его поворотом на гидратационный шаг и вышеотмеченной последовательностью процесса приводит к образованию гидратного продукта в районе 180 ± 10 минут. Гидратация цементных минералов и структурообразование цементного камня, таким образом – стадийный процесс, включающий чередование относительно продолжительных подготовительных (индукционных) 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 комплексов и поверхностной энергии зерен, соответственно, повышения энергии водородных связей адсорбированных диполей индукционные интервалы закономерно увеличиваются, превращаясь со временем в часы, сутки, недели. Как логическое завершение процесса – формирование на гидратированной поверхности цементных частиц локально рассредоточенных относительно стабильных

остаточных поверхностно-активных зон, легко обнаруживаемых электронной микроскопией в виде каналов и сферических пор в гидросиликатной массе диаметром 0,3 мкм и менее (рис. 3, Б и 4). Именно наличию этих негидратированных зон со сгущением высокоорганизованных кластеров и их подпиткой диполями окружающей среды обязан продолжительный во времени гидратационный процесс.

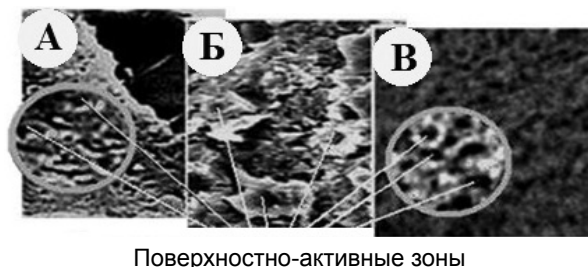


Рис. 4. Фрагменты поверхности гидратированного цементного зерна трехмесячного (А), 31-летнего (Б) и 105-летнего (В) возрастов

Представленная стадийно-поверхностная схема твердения портландцемента позволяет понять физическую сущность многих аспектов этого процесса:

1. Энергетика процесса. Взаимодействие цементных минералов с водой затворения осуществляется путем аккумуляции собственной энергии за счет формирования на границе раздела фаз метастабильного переходного активированного комплекса с его развитием, достижением критического энергетического уровня и распадом. Взрывообразное разрушение Са–О-связей в структуре силикатов кальция, водородных и химических связей адсорбированных кластеров, появление активных частиц (Ca_2^+ , $(\text{SiO}_4)_4^-$, H_3O^+ , OH^- и др.), их быстрое взаимодействие и является причиной появления на поверхности цементных зерен клеевого аморфного гидратного продукта.

2. Стадийность гидратационного процесса. Гидратационный акт завершается быстроепотреблением минералами порции диполей и формированием очередного активированного комплекса с его последующим развитием по отмеченной схеме. Этот процесс на начальном этапе (до максимума тепловыделения) при обычной ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) температуре твердения протекает периодически (стадийно) с близким (90 ± 10 -минутным) временным интервалом по причине малой изменяемости размера активированных комплексов и значительного запаса активной воды. По мере же химического связывания диполей, гидратации активных центров и снижения поверхностной энергии цементных частиц индукционные стадии закономерно увеличиваются. Периодический выброс из структуры цементных минералов ионов кальция, такой же характер потребления воды, развития вакуума и самоорганизации системы прямо подтверждаются «волнообразным» характером изменения химического состава поровой жидкости [16, 17], электрического сопротивления [18], скорости тепловыделения [5], влажностного состояния системы [19], восходящей ломаной кривой структурной прочности [17].

3. Скачкообразность отвердевания. Стадийное химическое связывание безводными цементными минералами воды с ее одновременным потреблением из порового пространства сопровождается развитием в межзерновых пустотах вакуума – «движущей силы» формирования и упрочнения будущего цементного камня и бетонов, приводящей на начальном этапе к скачкообразности отвердевания, регистрируемой, к примеру, характерными переломами пластограмм (рис. 2, А). Следовательно, данная особенность, отмечавшаяся В.А. Кин-

дом еще в 30-х годах прошлого столетия [6] — не аномалия неких «некондиционных цементов» (как нередко считается), а закономерность, свойственная всем клинкерным вяжущим веществам и материалам на их основе, твердеющим при любых температурно-влажностных условиях.

4. Сущность индукционного периода. По мнению [2], данный период обязан «увлажненной поверхности» цементных частиц за счет воздействия влаги окружающей среды и появления гидратного слоя толщиной 10–100 нм, замедляющего твердение. Однако данная точка зрения противоречит эксперименту — индукционный период имеет место и у совершенно свежего (немедленно после помола) портландцемента. К тому же, при умеренной степени лежалости индукционный период не повышается, а сокращается, поскольку определенная стадия указанного в пп. 1, 2 процесса (рассредоточенная адсорбция диполей, формирование полимолекулярных структур, их развитие) осуществляется в процессе массообменных явлений при хранении цемента. Добавлением воды мы просто интенсифицируем давно начатый гидратационный процесс. Этот результат легко проверяется термопластометрическим методом [20] — например, первый «скачок» структурной прочности на свежем цементе наблюдается через 90 ± 10 мин, после шестимесячного хранения в пластиковой (периодически открываемой для отбора навесок) емкости — через 60 ± 10 мин.

5. Индукционный период, а один ли он? Обычно имеется в виду начальный, предшествующий внезапной интенсификации процесса твердения временной интервал. Как отмечалось, в данном полуторачасовом периоде идет развитие активированного энергетического комплекса, достижение критического уровня (результат повышения ξ -потенциала двойного слоя частиц часто обнаруживают начальным расширением цементно-водной системы) и распад. Внешне этот период мало в чем проявляется (невнятное повышение структурной прочности, отсутствие теплового эффекта), его итог — взаимодействие элементов, выброс ионов кальция, начало экзотермии, потребление порции диполей, формирование очередной переходной энергетической композиции, самоорганизация системы. При этом индукционный период далеко не один. Вся стадия существования бетона как строительного материала представляет собой чередование индукционных временных интервалов и моментов химизма процесса с непременным деструктивным сопровождением. Отсутствие массовых аварийных ситуаций и катастроф не опровержение сказанного, а свидетельство асинхронности деструктивных явлений в объеме бетона.

6. Влияние водоцементного фактора и заполнителей. Взаимодействие портландцемента с водой протекает в плотной области ДЭС (обведено на рис. 3, А), в связи с чем, водоцементный фактор и присутствие заполнителя (песка, щебня, дисперсных минеральных добавок и других химически инертных продуктов) не оказывает влияния на качественный ход процесса. Характерные переломные точки кинетических кривых многих (реологических, термохимических, электрофизических) свойств наблюдаются в одно время в тесте и смесях, т.е. являются постоянной характеристикой конкретного вяжущего вещества. Время наступления переломных точек может служить надежным ориентиром для количественной и качественной оценки действия на твердение бетонов различных факторов, в том числе, химических добавок.

7. О схватывании портландцемента. Дискредитирующими моментами традиционного метода оценки интенсивности твердения цемента по «срокам схватывания» являются: «унификация» (использование для иных составов, кроме «нормальной густоты» цементного теста), а также преднамеренное смешение количественной и качественной сторон твердения. Конкретным значениям структурной прочности условно (!) присваиваются такие этапные признаки, как «начало» и «конец» процесса. Это привело к неразберихе и путанице в бетоноведении по причине наделения ряду факторов чуждых для них функций (например, противоморозной добавке поташу по ГОСТ 24211 — ускоряющие, несмотря на ее явно замедляющее действие). Следовательно, существующий ГОСТ 310.3 требует корректировки в час-

ти использования объективного метода диагностики, основанного не на условных показателях, а на кинетике свойств, непосредственно отражающих структурообразующий процесс [20, 21].

8. Поверхностность процесса. Гидратационный процесс сопровождается «инконгруэнтным» [17] растворением цементных минералов с преимущественным переходом в жидкую среду ионов кальция и неизменным месторасположением кремнекислородных гидролизных остатков. Появляющийся гидратный продукт, в связи с этим, характеризуется огромным сцеплением с массивом цементного зерна и экранирующими свойствами, делающими невероятным глубинное распространение гидратационного фронта. Данный аспект подтверждается отсутствием заметных «габаритных метаморфоз» цементных зерен после месяцев (рис. 5), многих десятилетий (рис. 6, 7) твердения, многолетнего водного выдерживания (рис. 8), а также полной потери гидравлической активности в результате семикратного затворения, пропаривания и помола продукта (рис. 9).

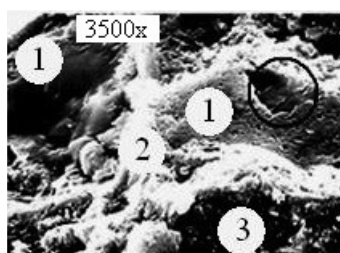


Рис. 5. Строение трехмесячного цементного камня

1 — цементные зерна; 2 — гидратный продукт;
3 — межзерновая пустота

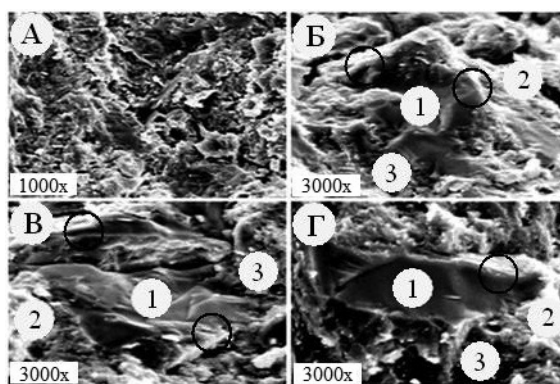


Рис. 6. Строение 31-летнего цементного камня

1 — цементные зерна; 2 — гидратный продукт;
3 — межзерновая пустота

9. Толщина гидратированного слоя. Как следствие предыдущей позиции — гидратированный продукт на всем протяжении отвердевания и существования цементного композита как строительного материала характеризуется практически постоянной и мизерной толщиной, составляющей 1,0–1,5 мкм, что полностью соответствует полученным в последнее время экспериментальным данным [22]. Этот аспект наглядно иллюстрируется обведенными на

рис. 5 и 6 структурными элементами и выделенным сколом цементного камня водного твердения (рис. 8), дающего возможность реальной количественной оценки данного параметра. Учитывая высокую пористость гидратированного слоя можно заключить о проникновении гидратационного фронта в плотный клинкерный массив на глубину, составляющую считанные доли микрона. Отсюда тенденция взаимосвязи предельного использования потенциальных возможностей цемента с его полным растворением лишена оснований.

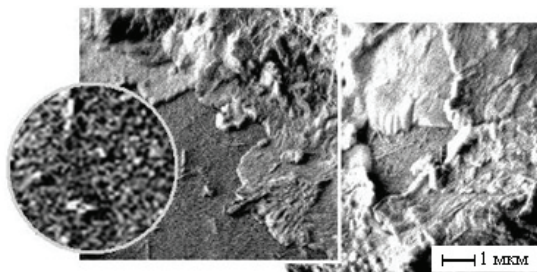


Рис. 7. Общий вид цементного зерна 105-летнего возраста

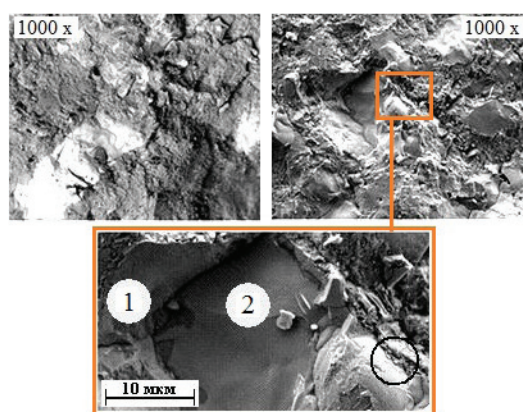


Рис. 8. Строение цементного камня 38-месячного водного твердения

1 — фрагмент гидратной оболочки;
2 — массив зерна

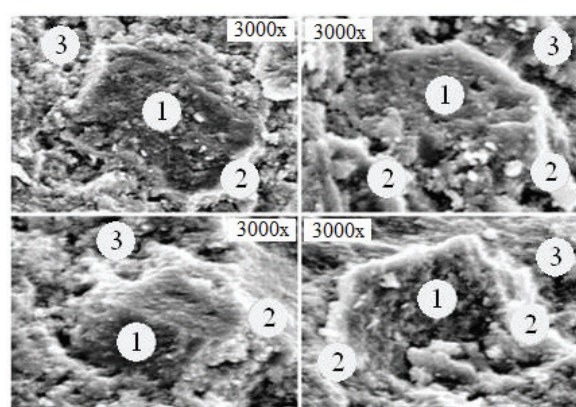


Рис. 9. Строение цементного камня на основе полностью гидратированных цементных зерен

1 — цементные зерна; 2 — гидратный продукт;
3 — межзерновая пустота

10. Степень гидратации цемента. Кажущееся противоречие между постоянством толщины гидратированного слоя и повышением во времени степени гидратации вяжущего достаточно просто решается с учетом «конструктивного устройства», динамики развития переходных энергетических комплексов и структурных особенностей остаточных поверхностно-активных зон (рис. 3, Б и 4). Непрестанная энергетическая активность последних, пополнение запаса молекулярно-дисперсной влаги окружающей среды и массообменные явления определяют неиссякаемый во времени гидратационный процесс, приводящий к последовательной гидратации остаточных активных центров на протяжении неопределенно продолжительного времени. Во всяком случае, негидратированные зоны (диаметром 0,1 мкм и менее) отчетливо просматриваются на 105-летнем цементном зерне (увеличено на рис. 7), что указывает на вполне реальную его гидратационную активность.

11. О микробетоне. Целесообразно уточнить отдельные положения известного термина В.Н. Юнга — «микробетон» [23]. Бесспорно, цементный камень — крайне неоднородный продукт, содержащий наряду с другими объектами большое количество не полностью разложившихся цементных зерен. Однако эти зерна не то что не «перестали играть активную роль в твердении», а являются определяющим фактором — «крупным заполнителем», носителем прочности и прочих свойств микробетона. Оптимизация свойств последнего (как и для обычного бетона) обеспечивается фракционированием «заполнителя» — рациональным дисперсным составом цементного порошка [24]. Эффективно повышение плотности микробетона структурно совместимым минеральным наполнителем. При этом размер частиц наполнителя должен быть сопоставим с размерами межзерновых пустот (ориентировочная удельная поверхность — 5–10 тыс. $\text{см}^2/\text{г}$); больший и меньший размер минеральной добавки ухудшает результат (вследствие раздвижки цементных зерен в первом случае и появления в системе дополнительных проблемных контактных участков — во втором).

12. Морфология гидросиликата кальция. Обычно пространственное строение C-S-H рассматривают в виде лепестковых, чешуйчатых и подобных структур, либо результатом свертывания тонких тоберморитовых пластинок с формированием каналов для подвода воды к внутренним сферам цементных зерен и выноса растворенных продуктов во внешнюю среду [25]. И хотя внешне данная картина соответствует реальности (рис. 4, Б и 6, А) — лепестковые элементы окаймляют цилиндрические каналы, вызывает определенное недоверие кристаллизационный путь их появления. На наш взгляд, в результате взаимодействия реагентов происходит выдавливание в поровое пространство поверхностно образуемого и увеличивающегося в объеме гидросиликата сквозь зазоры своеобразных прочносвязанных «дипольных фильер». Подобный механизм и определяет формирование волокнисто-полых трубчатых гидросиликатных структур (рис. 10), одновременно являющимися клеевым продуктом микробетона. Кстати, данная иллюстрация позволяет оценить толщину гидратной оболочки, находящуюся в отмеченных в п. 9 пределах.

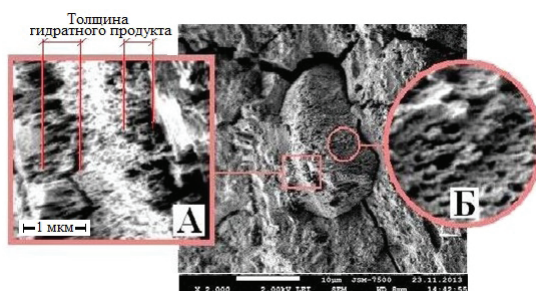


Рис. 10. Общий вид и фрагменты поверхности цементного зерна водного твердения

13. Природа «зерен Хэдли». В 70-х годах прошлого столетия при изучении структуры обычного и гидратированного цемента Дэвид Хэдли обнаружил и описал дисперсные (1–5 мкм), характеризующиеся самоподобием, торообразные формирования [26] (рис. 11). И хотя природа этих дисперсий была не ясна, автор предположил об их практической значимости, как возможного средства повышения плотности цементного камня. В более поздних работах [27, 28] исследования были продолжены, но без видимого успеха, хотя стало понятно, что изучаемые структуры имеют малое отношение к таким понятиям, как межзерновая пустота, капиллярные поры, диффузионные потоки и др., скорее всего, «зерна Хэдли связаны с механизмом гидратации» [29].

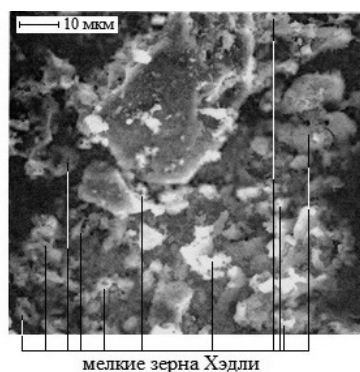


Рис. 11. Электронная микроскопия дисперсного состава цемента [26]

Рассматриваемые дисперсии, действительно, являются следствием гидратации портланд-цемента, а именно, результатом формирования волокнисто-полых трубчатых гидросиликатных структур (рис. 10). Если обеспечить предельно полный гидратационный процесс с исключением структурообразования (например, суточным кипячением перемешиваемого цементно-водного состава) с последующей сушкой и помолом продукта, то, наряду с клинкерными зернами, получим огромное количество зерен Хэдли (рис. 12), являющихся абсолютно совместимым с цементным камнем микронаполнителем.

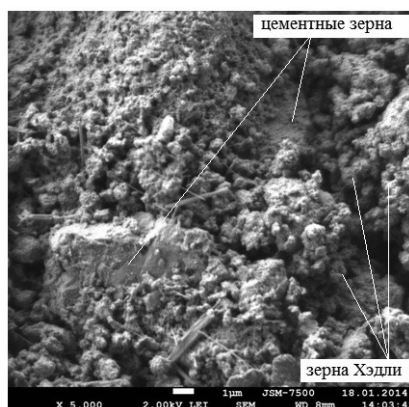


Рис. 12. Дисперсный состав гидратированного цемента

Пилообразность твердения

Гидратационное твердение портландцемента и материалов на его основе (растворов, бетонов) — одновременное и взаимосвязанное протекание позитивных (структурообразующих) и негативных (деструктивных) явлений. Развивающийся на начальном (пластичном) этапе в системе вакуум является организующим частицы, формирующим и упрочняющим контактные зоны микробетона фактором. Появление же с увеличением объема твердой фазы гидрата на поздних этапах, в условиях сложившейся структуры композита — причина внутренних напряжений, ослабления структурных связей и сброса прочности (рис. 13). При благоприятных обстоятельствах новые порции клеевого гидросиликата «залечивают» микро-

дефекты, повышают плотность и прочность камня, определяя тем самым «пилообразный» [30] характер твердения. В противном случае (например, при критической нагрузке) возможны необратимые процессы, лавинное трещинообразование и разрушение бетона «без видимых на то причин».

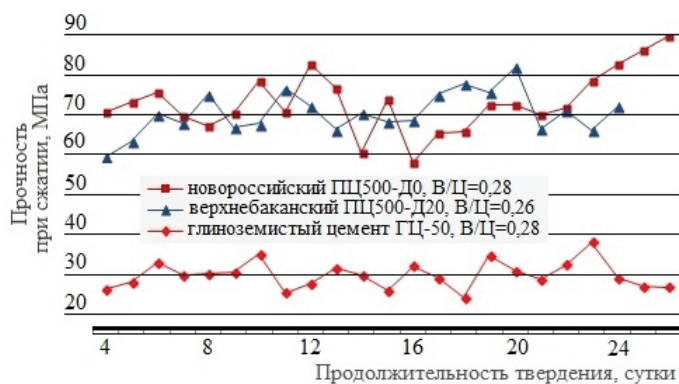


Рис. 13. Кинетика прочности цементных составов

15. Прочность бетона. Прочность цементных бетонов — динамичное, постоянно меняющееся свойство, конкретный уровень которой периодически колеблется достаточно продолжительное время (рис. 13). В этой связи, использование показателя прочности в качестве критерия осуществления тех или иных воздействий (например, нагружения колонн монолитных зданий путем удаления поддерживающих опор перекрытия) должно осуществляться с определенной осторожностью. Нагружать конструкции следует в периоды роста или пиковых значений прочности, и весьма нежелательные результаты можно получить при осуществлении этой операции в деструктивных временных интервалах. Следовательно, под непрерывным контролем несущих монолитных объектов должно быть не только величина прочности, но и динамика ее развития.

16. Контактная зона бетона и железобетона. Эта зона является наиболее слабой, уязвимой для агрессивных сред, подверженной первоочередному разрушению. Усадочная вяжущая система не обжимает, а отслаивается от инертного объекта (крупного и мелкого заполнителя, арматуры, закладных деталей), что становится понятным, учитывая смещение контактирующих с инертной поверхностью цементных зерен в межзерновую пустоту, т.е. от поверхности химически инертного объекта в область максимального развития вакуума. Отсюда очевидна необходимость силового воздействия (вибрирования, прессования, трамбования) на твердеющий бетон в рациональные сроки — моменты стяжения системы, легко определяемые, например, пластометрическим методом.

17. Живучесть и адаптационная способность бетонов. Эти свойства бетонов обязаны выше отмеченным остаточным поверхностно-активным зонам клинкерных частиц. Естественное развитие этих зон приводит к периодической поздней гидратации цемента с неизбежной деструкцией. Т.е. бетону, как и живому организму, свойственна своеобразная температурная и структурная пульсация (отсутствие массовых аварийных ситуаций не опровержение сказанного, а подтверждение асинхронности деструктивного явления в объеме бетона). Опасны внешние (силовые, вибрационные, температурные, электромагнитные и др.) воздействия, активизирующие адсорбционно-связанную в микробетоне воду, способные синхронизировать гидратационный и деструктивный процессы на цементных зернах в массиве железобетонной конструкции со сложно прогнозируемыми последствиями.

18. Надежность цементных бетонов. Требуемое значение показателя может быть достигнуто путем использования комплекса технологических приемов, благоприятствующих отвердеванию, способствующих полноте и завершенности гидратационного процесса, структурной стабильности микробетона. Это: достаточное количество воды затворения, ее активация (термохимическим, электрофизическим, акустическим методами), использование структурно-совместимого заполнителя и высокодисперсного минерального наполнителя, ограничение применения синтезированных, полимерных пластификаторов и противоморозных добавок, виброактивационное сопровождение (оптимальное время укладки бетонных смесей, повторное и циклическое вибрирование), влажностные условия твердения, предохранение бетона от пересушивания и отмеченных в п. 17 внешних воздействий.

Закключение. Основной недостаток существующих схем твердения портландцемента — недостаточное внимание электроповерхностной составляющей, неизбежной при контакте неустойчивой («замороженной») клинкерной фазы и высокоорганизованной жидкой среды. Исходный гидратационный акт — формирование на границе раздела гетерогенной цементной системы метастабильного переходного активированного комплекса, развитие и распад которого определяет взаимодействие реагентов, появление аморфного сфероподобного продукта. Процесс протекает стадийно (волнообразно), что подтверждается многочисленными экспериментальными результатами по изучению кинетики различных сопровождающих гидратацию цемента свойств и явлений.

Элементарный активированный комплекс представляет собой адсорбированную на клинкерной поверхности шатровую (по всей вероятности шестиопорную) дипольную композицию, метастабильность которой обусловлена несбалансированными активными центрами под дипольными сводами и динамизмом (непрерывным тепловым движением) молекул воды. Развитие комплекса идет по пути последовательного накопления в адсорбционных зонах диполей (свободных носителей заряда). Достижение критического ξ -потенциала полимолекулярного двойного слоя приводит к распаду комплекса, появлению активных частиц и химизму явления.

«Движущей силой» самоорганизации клинкерных частиц и формирования структуры твердения является развивающийся в межзерновых пустотах вакуум, вследствие периодического (стадийного) быстротечного потребления цементными минералами порций молекул воды. Данный аспект является причиной «скачкообразности» структурообразующего процесса, которая со временем преобразуется в свою позднюю разновидность — пилообразность роста прочности, что также находит широкое экспериментальное подтверждение и требует неременного учета в теоретическом плане и строительной практике.

Взаимодействие цементных минералов с водой затворения имеет исключительно поверхностный характер, сопровождающийся стадийным накоплением на зернах вяжущего клеевого продукта — аморфного гидросиликата кальция. Процесс протекает путем последовательной гидратации подшатровых активных центров (связей ионов кальция), что и определяет постоянство толщины гидратной оболочки («гидратного обода» по терминологии западных исследователей), составляющей 1,0–1,5 мкм. Следовательно, представление глубинного распространения гидратационного фронта, растворения цементных зерен и формирование нежелательных «ядер» лишено оснований.

Представленный стадийно-поверхностный гидратационный механизм дает ответ на многие до сих пор проблемные моменты, в том числе, природу волокнисто-трубчатых гидросиликатных структур, загадочных мелких зерен Д. Хэдли, остаточных поверхностно-активных зон в затвердевшем цементном композите. Последние являются объектами, как естественной поздней гидратации цемента, так и химизмом, спровоцированным внешними активационными воздействиями (силовыми, вибрационными, температурными и др.). Этим обстоятельством и поясняется формальная живучесть и адаптационная способность цементных бетонов.

Ухудшение контактной (переходной) зоны бетонов — закономерный и неизбежный процесс, обусловленный самой сутью отвердевания цементных систем: стяжением поверхностно гидратирующихся клинкерных частиц в зону максимального развития вакуума (межзерновую пустоту) и отслоением от химически инертных элементов (зерен песка, щебня, арматуры). Отсюда очевидны предупредительные технологические приемы: применение высокодисперсных минеральных наполнителей, структурно-совместимых с цементным камнем заполнителей, использование в оптимальные сроки силовых воздействий (прессования, трамбования, вибрирования).

Учитывая изложенное, основное внимание должно уделяться не только прочности (которая должна быть всего лишь достаточной и не более того), а эксплуатационной надежности цементных бетонов, сведению к минимуму вероятности поздней гидратации цемента с неизбежным сбросом прочности. Данное условие может быть обеспечено созданием благоприятных условий для предельно полной гидратации цементных минералов, структурообразующего процесса.

Работа выполнена в ФБГОУ ВПО КубГТУ в составе руководимых автором НИР: номер государственной регистрации в ЦИТиС: 1200962639, 2007–2009 гг., номер гос. рег.: 1200962636, 2009–2010 гг.; 1201170376, 2011–2011 гг., номер гос. рег.: 1201274283, 2012–2014 гг.

Список литературы

1. Состав, структура и свойства цементных бетонов / Г.И. Горчаков [и др.]; под ред. Г.И. Горчакова. М.: Стройиздат, 1976. 144 с.
2. Scrivener K.L., Juilland P., Monteiro P.J.M. Advances in understanding hydration of Portland cement / Cement and Concrete Research. 2015, vol. 78 (A), pp. 38–56.
3. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М.: Изд. Иностранной литературы, 1962. 1056 с.
4. Пшеничный Г.Н. Основы технологии активированных бетонов: учеб. пособие / Кубан. гос. техн. ун-т. Краснодар: Изд. ФГБОУ ВПО «КубГТУ», 2014. 251 с.
5. Шейкин А.Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня. М.: Стройиздат, 1974. 191 с.
6. Кинд В.А. Химическая характеристика портландцемента. Л.-М.: Госстройиздат, 1932, с. 3–4.
7. Гладких Ю.П., Завражина В.И. О конденсационной природе твердения неорганических вяжущих // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, № 10, 2005, с. 59–61.
8. Ущеров-Маршак А.В. Об уровнях развития бетоноведения и технологии бетона // Материалы международного конгресса Наука и инновации в строительстве SIB-2008, т. 1, кн. 2. Воронеж: ВГАСУ, 2008, с. 569–573.
9. Bordallo H.N., Desmedt A., Herwig K.W., Oldridge L. Quasi-elastic neutron scattering study of constrained water in hydrated cement pastes / NASA Astrophysics Data System (ADS), 2003-03-01. Available at: <http://www.science.gov/topicpages/h/hydrating+cement+pastes.html>.
10. Ученым удалось определить структуру застывшего цемента // Технологии бетонов, 2009, № 11–12, с. 5.
11. Бабков В.В., Полак А.Ф., Комохов П.Г. Аспекты долговечности цементного камня // Цемент, 1988, № 3, с. 14–16.
12. Eyring H.J., Lin S.H., Lin S.M.. Basic chemical kinetics. New York: John Wiley Sons Inc, 1980, 504 p.
13. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона. М.: Госстройиздат, 1961. 645 с.
14. Шпынова Л.Г., Синенькая В.И., Чих В.И., Никонец И.И. Формирование микроструктуры камня β -C₂S и C₃S // Шестой международный конгресс по химии цемента, т. II, кн. 1. М.: Стройиздат, 1976. С. 277–281.
15. Скрамтаев Б.Г., Панфилова Л.И. Исследование влияния вакуума в твердеющих цементах // Труды НИИЦемент. М.: Промстройиздат, 1949, вып. 2.
16. Сиверцев Г.Н. Некоторые экспериментальные предпосылки для построения единой теории твердения вяжущих на коллоидно-химической основе // Труды совещания по химии цемента. М.: Госстройиздат, 1956. С. 201–220.

17. К вопросу о гидратации и твердении цемента // Доклады международной конференции по проблемам ускорения твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций / Ю.С. Малинин [и др.]. М.: Стройиздат, 1968. С. 89–90.
18. Ахвердов И.Н., Маргулис Л.Н. Неразрушающий контроль качества бетона по электропроводности. Минск: Наука и техника, 1975. С. 66–126.
19. Цимерманис Л.Б., Генкин А.Р. Исследование процессов твердения цементного камня контактным методом // Труды Уральского НИИПИСМ. Челябинск, 1969. С. 138–147.
20. Пшеничный Г.Н., Куликова А.А. О диагностике портландцементов, или сколько же можно сидеть на игле Вика? // Технологии бетонов. 2013. № 3, С. 27–29.
21. Ушеров-Маршак А.В. Термокинетика как направление физико-химического анализа в бетоноведении // Технологии бетонов. 2010. № 11–12. С. 64–66.
22. Klaus S.P., Neubauer J., Goetz-Neunhoffer 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.
23. Юнг В.Н. Основы технологии вяжущих веществ. М.: Промстройиздат, 1951. 548 с.
24. Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ. Л.: Ленинградское отд. Стройиздат, 1974. 80 с.
25. Шмитко Е.И., Крылова А.В., Шаталова В.В. Химия цемента и вяжущих веществ: учеб. пособие. Воронеж: Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, 2005. 164 с.
26. Hadley D.W. The nature of the paste-aggregate interface / Ph D. Thesis, Purdue University, 1972, 208 p.
27. Head M.K., Wong H.S., Buenfeld N.R. Characterisation of «Hadley» grains by confocal microscopy / Cement and Concrete Research. 2006. vol. 36 (8), pp. 1483–1489.
28. Kjellsen K.O., Lagerblad B. Microstructure of tricalcium silicate and Portland cement at middle periods of hydration-development of Hadley grains / Cement and Concrete Research. 2007. vol. 37 (1), pp. 13–20.
29. Diamond S.. Aspects of concrete porosity revisited / Cement and Concrete Research. 1999, vol. 29 (8), pp. 1181–1188.
30. Малинина Л.А. Тепловлажностная обработка тяжелого бетона. М.: Стройиздат, 1977. 160 с.

References

1. Gorchakov G.I., et al. *Sostav, struktura i svoystva tsementnykh betonov. Pod red. G.I. Gorchakova* [Composition, structure and properties of cement concretes. Ed. G.I. Gorchakov] *Stroyizdat* [Stroiizdat], Moscow, 1976. 144 p.
2. Scrivener K.L., Juilland P., Monteiro P.J.M. (2015) Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 78 (A), pp. 38–56.
3. Eitel V. (1962) *Fizicheskaya khimiya silikatov* [Physical chemistry of silicates] *Izd. Inostrannoy literatury* [Foreign Literature Publishing House]. Moscow, 1056 p.
4. Pshenichny G.N. (2014) *Osnovy tekhnologii aktivirovannykh betonov: ucheb. posobie* [Fundamentals of Activated Concrete Technology. Textbook] *Kuban. gos. tekhnol. un-t. Izd. FGBOU VPO «KubGTU»* [Allowance. Kuban State Technol. Un-ty. Publishing House of Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education «KubSTU»], Krasnodar, 251 p.
5. Sheikin A.E. (1974) *Struktura, prochnost' i treshchinostoykost' tsementnogo kamnya* [Structure, strength and crack resistance of cement stone] *Stroyizdat* [Stroyizdat], Moscow, 191 p.
6. Kind V.A. (1932) *Khimicheskaya kharakteristika portlandtsementa* [Chemical characterization of Portland cement] *Gosstroyizdat* [Gosstroyizdat], Leningrad–Moscow, pp. 3–4.
7. Gladkih Y.P., Zavrazhina V.I. (2005) *O kondensatsionnoy prirode tverdeniya neorganicheskikh vyazhushchikh* [On the condensation nature of hardening of inorganic binders] *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova* [Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov], No. 10, pp. 59–61.
8. Usherov-Marshak A.V. (2008) *Ob urovnyakh razvitiya betonovedeniya i tekhnologii betona. Materialy mezhdunarodnogo kongressa Nauka i innovatsii v stroitel'stve SIB-2008* [On the levels of development of concrete and concrete technology. Materials of the International Congress Science and Innovations in Construction SIB-2008] *VGASU* [Voronezh State Technical University], Voronezh, vol. 1, book 2, pp. 569–573.
9. Bordallo H.N., Desmedt A., Herwig K.W., Oldridge L. (2003) Quasi-elastic neutron scattering study of constrained water in hydrated cement pastes. NASA Astrophysics Data System (ADS), 2003-03-01. Available at: <http://www.science.gov/topicpages/h/hydrating+cement+pastes.html>.

10. *Uchenym udalos' opredelit' strukturu zastyvshogo tsementa* [Scientists managed to determine the structure of frozen cement] *Tekhnologii betonov* [Technologies of Concrete], 2009, No. 11–12, p. 5.
11. Babkov V.V., Polak A.F., Komokhov P.G. (1988) *Aspekty dolgovechnosti tsementnogo kamnya* [Aspects of the durability of cement stone] *Tsement* [Cement], No. 3, pp. 14–16.
12. Eyring H.J., Lin S.H., Lin S.M. (1980) Basic chemical kinetics. New York: John Wiley Sons Inc, 504 p.
13. Lee F.M. (1961) *Khimiya tsementa i betona* [Chemistry of cement and concrete] *Gosstroyizdat* [Gosstroyizdat] Moscow, 645 p.
14. Shpynova L.G., Sinenkaya V.I., Chih V.I., Nikonets I.I. (1976) *Formirovanie mikrostruktury kamnya β -C₂S i C₃S. Shestoy mezhdunarodnyy kongress po khimii tsementa, t. II, kn. 1.* [Formation of microstructure of β -C₂S and C₃S stone. Sixth International Congress on Cement Chemistry] *Stroyizdat* [Stroyizdat], Moscow, Vol. II, book. 1, pp. 277–281.
15. Skramtaev B.G., Panfilova L.I. (1949) *Issledovanie vliyaniya vakuuma v tverdeyushchikh tsementakh* [Investigation of the influence of vacuum in hardening cements] *Trudy NIITsementa* [Works of JSC NIICement] *Promstroyizdat* [Promstroyizdat], Moscow, vol. 2.
16. Sivertsev G.N. (1956) *Nekotorye eksperimental'nye predposylki dlya postroeniya edinoy teorii tverdeniya vyazhushchikh na kolloidno-khimicheskoy osnove* [Some experimental prerequisites for constructing a unified theory of hardening astringents on colloidal-chemical basis] *Trudy soveshchaniya po khimii tsementa* [Proceedings of the meeting on chemistry of cement] *Gosstroyizdat* [Gosstroyizdat], Moscow, pp. 201–220.
17. Malinin Y.S., et al. (1968) *K voprosu o gidratatsii i tverdenii tsementa. Doklady mezhdunarodnoy konferentsii po problemam uskoreniya tverdeniya betona pri izgotovlenii sbornyykh zhelezobetonnykh konstruktсий* [On the issue of hydration and hardening of cement. Reports of the international conference on the problems of accelerating the hardening of concrete in the manufacture of prefabricated reinforced concrete structures] *Stroyizdat* [Stroyizdat], Moscow, pp. 89–90.
18. Akhverdov I.N., Margulis L.N. (1975) *Nerazrushayushchiy kontrol' kachestva betona po elektroprovodnosti* [Nondestructive quality control of concrete by conductivity] *Nauka i tekhnika* [Science and Technology], Minsk, pp. 66–126.
19. Cimermanis L.B., Genkin A.R. (1969) *Issledovanie protsessov tverdeniya tsementnogo kamnya kontakt-nym metodom* [Investigation of processes of hardening of cement stone by a contact method] *Trudy Ural'skogo NIIPISM* [Works of the Ural NIIPISM]. Chelyabinsk, pp. 138–147.
20. Pshenichnyi G.N., Kulikova A.A. (2013) *O diagnostike portlandtsementov, ili skol'ko zhe mozžno sidet' na igle Vika?* [On the diagnosis of Portland cement, or don't you have enough of using Vicat's needle?] *Tekhnologii betonov* [Technologies of concrete]. No. 3, pp. 27–29.
21. Usherov-Marshak A.V. (2010) *Termokinetika kak napravlenie fiziko-khimicheskogo analiza v betonovedenii* [Thermokinetics as a Direction of Physicochemical Analysis in Concrete Engineering] *Tekhnologii betonov* [Concrete Technologies], No. 11–12, pp. 64–66.
22. Klaus S.P., Neubauer J., Goetz-Neunhoeffler F. (2015) How to increase the hydration degree of CA. The influence of CA particle fineness. *Cement and Concrete Research*, vol. 67, p. 11–20.
23. Jung V.N. (1951) *Osnovy tekhnologii vyazhushchikh veshchestv* [Bases of technology of binding substances] *Promstroyizdat* [Promstroizdat], Moscow, 548 p.
24. Sychev M.M. (1974) *Tverdenie vyazhushchikh veshchestv* [Hardening of binders] *Leningradskoe otd. Stroyizdat* [Leningrad Branch. Stroiizdat], Leningrad, 80 p.
25. Shmitko E.I., Krylova A.V., Shatalova V.V. (2005) *Khimiya tsementa i vyazhushchikh veshchestv: ucheb. posobie* [Chemistry of cement and binders: Training manual] *Voronezh. gos. arkh.-stroit. un-t.* [The Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering], Voronezh, 164 p.
26. Hadley D.W. (1972) The nature of the paste-aggregate interface. Ph D. Thesis, Purdue University, 208 p.
27. Head M.K., Wong H.S., Buenfeld N.R. (2006) Characterisation of «Hadley» grains by confocal microscopy. *Cement and Concrete Research*, vol. 36 (8), pp. 1483–1489.
28. Kjellsen K.O., Lagerblad B. (2007) Microstructure of tricalcium silicate and Portland cement at middle periods of hidration-development of Hadley grains. *Cement and Concrete Research*. vol. 37 (1), pp. 13–20.
29. Diamond S. (1999) Aspects of concrete porosity revisited. *Cement and Concrete Research*, vol. 29(8), pp. 1181–1188.
30. Malinina L.A. (1977). *Teplovlazhnostnaya obrabotka tyazhelogo betona* [Thermal treatment of heavy concrete] *Stroyizdat* [Stroyizdat], Moscow, 160 p.