

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

В.Н. Вернигорова, К.Н. Махамбетова, С.М. Саденко

ХИМИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ

Пенза 2014

УДК 691.175:679:666.96(035.3)

ББК 30.36:38.32

В35

Рецензенты: проректор по непрерывному образованию Пензенского технологического университета, кандидат технических наук, профессор В.А. Худяков;
доктор химических наук, профессор кафедры «Информационно-вычислительные системы» А.Н. Кошев (ПГУАС)

Вернигорова В.Н.

В35

Химия композиционных материалов на неорганических вяжущих: моногр. / В.Н. Вернигорова, К.Н. Махамбетова, С.М. Саденко. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 163 с.

ISBN 978-5-9282-1125-7

Рассматривается химия бетона. Большое внимание уделено бетонной смеси, особенно процессам, протекающим в ней до момента схватывания. Рассматривается процесс твердения бетона и его долговечность. Выявлена роль воды в процессах схватывания и твердения. Подробно изучена химическая коррозия бетона и основные факторы, вызывающие химическую коррозию. Строительные материалы – это сложные многокомпонентные гетерогенные системы. Поэтому в монографии рассматриваются равновесия в этих системах при разных температурах и химическом составе.

Монография подготовлена на кафедре «Технология строительных материалов и деревообработки» и предназначена для студентов, обучающихся по направлению 08.03.01, 08.04.01 «Строительство», аспирантов, преподавателей, научных работников, занимающихся вопросами композиционных материалов на неорганических вяжущих.

ISBN 978-5-9282-1125-7

© Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2014

© Вернигорова В.Н., Махамбетова К.Н., Саденко С.М., 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1. ХИМИЯ ЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА	8
1.1. Бетонная смесь	8
1.2. Вода затворения – микрогетерогенная организованная среда.....	9
1.2.1. Вода в бетонной смеси	14
1.3. Процессы, протекающие в бетонной коллоидно-химической смеси	15
1.3.1. Схватывание и твердение бетонной смеси	22
1.4. Бетоны на основе портландцемента	25
1.4.1. Общие сведения о бетоне	25
1.4.2. Химическая система бетона $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$	33
1.4.3. Фазовый портрет системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$	35
1.4.4. Твердение бетона.....	39
1.4.4.1. Спинодальный распад твёрдых растворов в бетонной смеси	39
1.4.5. Химическая связь в бетонах	46
1.4.6. Механика разрушения бетона	50
1.5. Бетон – неоднородная коллоидно-химическая открытая система ..	55
1.6. Бетон – нанокпозиционный материал.....	63
1.7. Прочность и долговечность бетонов	65
1.8. Условия и пути интенсификации химико-технологических массообменных процессов в высококонцентрированных дисперсных системах.....	66
Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ БЕТОНОВ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ	70
2.1. Особенности структуры цементного камня и бетона	70
2.2. Особенности структуры растворов	77
2.3. Газовоздушная среда. Краткая характеристика.....	80
2.4. Долговечность бетона и классификация химической коррозии.....	82
2.5. Химические реакции, протекающие при коррозии бетона	82
2.5.1. Щёлочесиликатные реакции	82
2.5.2. Щёлочесиликатные реакции в бетонах, приготовленных из композиционных вяжущих	85
2.5.3. Сульфатная коррозия	87
2.5.4. Сульфат кальция	88
2.5.5. Сульфат магния.....	89
2.5.6. Композиционные цементы и сульфатостойкость	90
2.5.7. Хлоридная коррозия.....	90

2.5.8. Углекислотная коррозия	91
2.5.9. Коррозия в морской среде	92
2.5.10. Смешанные формы химической коррозии	93
2.5.11. Влияние свойств бетона и типа цемента на химическую коррозию.....	94
2.6. Физическая коррозия.....	95
2.6.1. Процесс расширения	96
2.6.2. Выщелачивание	97
2.7. Огневое повреждение.....	100
2.8. Основные факторы, определяющие долговечность бетонов	100
2.8.1. Плотность	100
2.8.2. В/Ц-отношение	102
2.8.3. Пористость	105
2.8.4. Прочность.....	108
2.8.5. Трещиностойкость.....	111
2.8.6. Ползучесть.....	111
2.8.7. Водостойкость.....	113
2.8.8. Морозостойкость	114
2.8.9. Коррозия бетонов	116
Глава 3. РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ.....	119
3.1. Понятие фазы, компонента и степени свободы.....	119
3.2. Правило фаз Гиббса.....	120
3.3. Диаграмма состояния. Однокомпонентные системы	122
3.4. Диаграмма состояния воды	122
3.5. Полиморфные превращения.....	124
3.6. Физико-химический анализ Курнакова. Термический анализ	126
3.7. Двухкомпонентные системы	129
3.7.1. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой	130
3.7.2. Правило рычага.....	131
3.7.3. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием химического соединения, плавящегося конгруэнтно.....	132
3.7.4. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием химического соединения, плавящегося инконгруэнтно	134
3.7.5. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии.....	135

3.7.6. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.....	136
3.7.7. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов, как в жидком так и в твердом состоянии.....	137
3.7.8. Диаграмма состояния системы CaO–SiO ₂	139
3.8. Трехкомпонентные системы. Методы изображения трехкомпонентных систем.....	141
3.8.1. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы при наличии одной тройной эвтектики.....	143
3.8.2. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с одним тройным химическим соединением.....	143
3.8.3. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы CaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂	145
3.8.4. Диаграмма плавкости тройной системы с образованием твердых растворов.....	151
3.8.5. Диаграмма состояния четырехкомпонентной системы металлургических шлаков.....	153
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	158
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	159

ПРЕДИСЛОВИЕ

Монография «Химия композиционных материалов на неорганических вяжущих» является дополнением к ранее изданной монографии «Химия в строительстве».

Монография состоит из трех глав.

В первой главе рассматриваются процессы, протекающие в бетонной смеси до момента схватывания. Рассматриваются гидросиликаты кальция, образующие коллоидную нанодисперсную матрицу, связывающую в массивное твердое тело крупный и мелкий заполнитель в бетон. В определенной степени выявлена роль воды затворения, представляющую собой макрогетерогенную организованную среду. Приводится структура бетона, химическая связь, спинодальный распад, приводящий к твердению бетона. Бетон рассматривается как динамическая неравновесная система и как нанокomпозиционный материал.

Вторая глава посвящена химической коррозии бетона. Рассматриваются щелоче-силикатные химические реакции и реакции, протекающие в бетонах при углекислотной, хлоридной, сульфатной и магниевой коррозии. Рассматривается коррозия расширения и выщелачивания.

В третьей главе рассматриваются равновесия в гетерогенных системах. Все строительные материалы системы многофазные, а значит гетерогенные. Например, в портландцементном клинкере образуется двухкомпонентная система CaO-SiO_2 , а в глиноземистом цементе система $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. В третьей главе приводятся сведения о диаграммах состояния однокомпонентных, трехкомпонентных и четырехкомпонентных систем. Приводится правило фаз Гиббса. Диаграммы состояния, разработанные русским физико-химиком Курнаковым, является единственным способом исследования равновесий в сложных строительных системах.

ВВЕДЕНИЕ

Композиционными материалами на основе неорганических вяжущих являются бетоны и их разновидности. Технология бетонов основана на химических и физико-химических процессах, протекающих как в бетонной смеси до момента схватывания, так и при твердении бетонов. Знание этих процессов позволит получать бетоны с заданными прогнозируемыми свойствами.

Научно-технический прогресс в строительном производстве предполагает применение новых эффективных композиционных строительных материалов. Однако такой универсальный строительный материал как бетон и его разновидности не утратил своего значения.

Современное строительство без бетона и железобетона невозможно. По технологии бетона издано большое количество монографий, учебников и учебных пособий. В основе технологии бетона лежат химические и физико-химические процессы, которые в этих изданиях практически не рассматриваются, не выясняется роль воды в процессах схватывания и твердения.

Авторы предлагаемой к изданию монографии «Химия композиционных материалов на основе неорганических вяжущих» попытались хотя бы в малой степени раскрыть содержание химических и физико-химических процессов технологии схватывания и твердения композиционного материала бетона.

Глава 1. ХИМИЯ ЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА

1.1. Бетонная смесь

Бетон – это искусственный каменный материал, получаемый в результате формования и затвердевания в результате рационально подобранной смеси, состоящей из вяжущего (цемента), крупного и мелкого заполнителей и воды. Бетон – это композиционный материал на основе неорганических связующих – гидросиликатов кальция (ГСК).

Химия цементного бетона – это химия неорганических вяжущих веществ переменного состава и их взаимодействия с водой, а также физическая и коллоидная химия поверхностных явлений: смачивания, растекания, поверхностного натяжения, хемосорбции, переходящий в химическую реакцию в твердой фазе, физико-химическую адсорбцию и адгезию.

Производство бетона начинается с получения бетонной смеси – сложной многокомпонентной смеси. Бетонную смесь получают при затворении водой смеси цемента и заполнителей. В бетонную смесь могут входить различные добавки и воздух в виде мелких пузырьков, попадающий в бетонную смесь при перемешивании и уплотнении бетонной смеси.

В процессе переработки бетонной смеси выделяются два периода:

В первом периоде бетонная смесь находится до схватывания цемента в коллоидно-дисперсном состоянии и превращения бетона в твердый материал.

Второй период – это период твердения и эксплуатации бетона, обладающего всеми свойствами твердого тела. При перемешивании цемента и заполнителей с водой между частицами и водой возникают внутренние силы взаимодействия, вследствие чего бетонная смесь приобретает связанность и свойства, характерные для структурированных вязких жидкостей. По своим свойствам бетонные смеси занимают промежуточное положение между вязкими жидкостями и твердыми телами. Бетонные смеси обладают структурной вязкостью, возникающей благодаря силам вязкого трения, обладает отсутствием упругости формы и способностью к значительным необратимым пластическим деформациям течения даже при незначительных перегрузках. Этими свойствами бетонная смесь отличается от истинных вязких жидкостей и упругих твердых тел. Свойства бетонных смесей зависят от их структуры и свойств составляющих её компонентов и постоянно меняет свойства под воздействием физико-химических процессов взаимодействия цемента и воды вплоть до схватывания мультиреакционной системы и превращения её в твердый бетон.

Бетонная смесь представляет собой дисперсную систему, состоящую из нескольких подсистем с разной степенью дисперсности. Цемент с водой

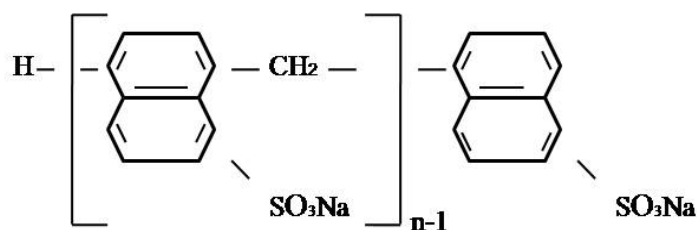
образуют высококонцентрированную суспензию, дисперсионной средой, которой является водный раствор электролита с $pH=10,5$, частицы этой дисперсной системы могут иметь размеры коллоидных частиц, равных $2 \cdot 10^{-4} - 10^{-6}$ мкм. Мелкий заполнитель песок с водой образует также дисперсную систему, крупный заполнитель – грубодисперсную систему с размерами частиц до 70 мм. Что касается главного компонента бетонной смеси – воды затворения, то взаимодействия вводимых в воду добавок, особенно суперпластификаторов (СП) и гиперпластификаторов (ГП) на рассматривается. В своей работе нами было рассмотрено это взаимодействие.

1.2. Вода затворения – микрогетерогенная организованная среда

Современное производство бетонов не возможно представить без применения различного типа добавок, которые позволяют совершенствовать свойства бетона, существенно снизить уровень затрат на единицу продукции, повысит качество и эффективность большой номенклатуры железобетонных конструкций, увеличить долговечность зданий и сооружений в целом. Количество используемых добавок в настоящее время составляет более 300 наименований. В качестве добавок используются химические вещества как органического, так и неорганического строения, а также различные отходы и попутные продукты многих отраслей промышленности. Для правильного выбора добавок необходимо иметь четкое представление не только о классификации, но и механизме их действия.

Несмотря на большое количество добавок, используемых для модификации строительных растворов, бетонных смесей и бетонов, в последние десятилетия широкое применение в технологии бетонов нашли суперпластификаторы (СП) и гиперпластификаторы (ГП). Это высокомолекулярные вещества и их смеси. СП и ГП обладают высокой диспергирующей способностью, повышают пластичность бетонных смесей, позволяют довести до минимума количество воды затворения. Как высокомолекулярные вещества СП и ГП в макромолекулах содержат большое число активных основных и кислотных заместителей.

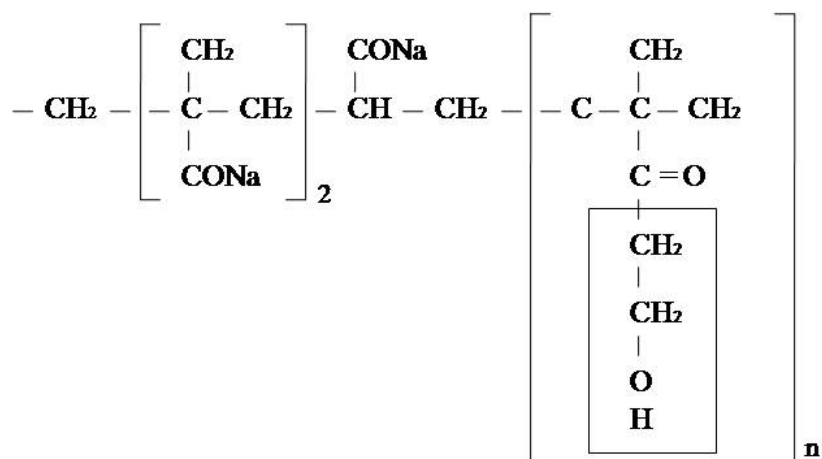
Наибольшее применение нашли СП – разжижитель С-3, представляющий собой 33-39%-ный раствор или водорастворимый порошок. В химическом плане С-3 – это смесь натриевых солей продуктов конденсации нафталинсульфокислот с формальдегидом, лигносульфонатов и сульфата натрия. Активным веществом СП С-3 является смесь полиметиленаполинафталинсульфонатов общей формулы:



здесь $n \geq 2$.

СП С-3 растворяется в воде и диссоциирует на ионы водорода H^+ , катионы натрия Na^+ и отрицательно заряженный полимер – анион. Анион содержит несколько бензольных ядер с сопряженной π -системой электронов и сульфогруппой SO_3 с неподеленными парами электронов у атомов и, следовательно, является адсорбатом с несколькими центрами адсорбации. Однако, как показывает практика, наиболее эффективными являются полимерные суперпластификаторы – поликарбоксилаты, получившие название гиперпластификаторов – ГП.

Поликарбоксилаты – это гребнеобразные полимеры. Макромолекулы ГП состоят из основной цепи с подвесными боковыми цепями, напоминающими зубья расчески.



Приведенная природа химического состава поликарбоксилата позволяет наращивать боковые цепи, вводить в них новые функциональные группы, то есть модифицировать супермолекулу поликарбоксилата. Однако высокая гибкость состава, лежащая в основе поликарбоксилатов, приносит пользу только в том случае, если исследователь хорошо разбирается в нюансах других материалов, входящих в состав портландцемента. Для карбоксилатов важно знать архитектуру супермолекулы, чтобы лучше понимать, почему же использование в бетонной смеси дает такие преимущества и гибкость. Основная цепь супермолекулы поликарбоксилата выполняет две функции: место размещения активных центров связывания с поверхностью частиц цемента и предоставление активных точек закрепления для боковых цепей. Подвесные боковые цепи являются стерическими преградами для повторного агрегирования частиц

цемента. Формой существования и С-3 и поликарбонатов являются супермолекулы, являющиеся предметом исследования супрамолекулярной химии. Рассмотрим внимательно строение молекул С-3 и поликарбоната. Супермолекулы С-3 содержат бензольные ядра, в которых атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии, вследствие чего структура бензольных ядер плоская, а супермолекулы жесткие, прямые даже в растворах. Такие супермолекулы при адсорбции ориентируются параллельно поверхности частиц цемента.

В супермолекулах гиперпластификаторов бензольные ядра отсутствуют и ориентация их при адсорбции на поверхности частиц может быть и параллельной и перпендикулярной, в зависимости от природы функциональных групп и концентрации поликарбоната. С-3 и поликарбонатные эфиры вводятся в бетонную смесь вместе с водой затворения. Полученный пластифицирующий эффект объясняется действием добавок СП и ГП, но не воды. Считается, что вода здесь не причем. Однако супермолекулы СП и ГП содержат химически активные функциональные группы, которые взаимодействуют с водой. Такое взаимодействие совершенно очевидно, так как названные модификаторы, кроме пластифицирования, оказывают влияние на технологические и эксплуатационные свойства, а главное – на процессы схватывания и твердения, в которых главную роль выполняет вода. Взаимодействие добавок СП и ГП с водой изменяет ее структуру и свойства. Супермолекулы СП и ГП являются дифильными, состоящими из неполярной углеводородной части и полярных функциональных групп. Такие супермолекулы обладают поверхностной активностью на границе раздела любых фаз.

Вода – структурированная жидкость; молекулы воды образуют элементарные кристаллические гексагональные каркасы с пустотами. Структура воды напоминает жидкие кристаллы. Введение добавок СП и ГП оказывает влияние на структуру воды, которое зависит от геометрической конфигурации супермолекул и их концентрации. Произведем простой расчет концентрации добавки в воде растворения для получения 1 м³ бетонной смеси марки 250:

Расход на 1 м³ бетона:

цемент – 255 кг;

песок – 578 кг;

щебень – 1184 кг;

вода – 195 кг.

Предположим, что масса добавки составляет 0,1% от массы цемента:
 $0,01 \cdot 255 \text{ кг} = 2,55 \text{ кг}$ или 2550 г.

Содержание добавки в 1 литре воды будет равно:

$$C_d = \frac{2550}{195} = 13,078 \text{ г/л.}$$

Добавки С-3, мелмен, мелфлюкс являются поверхностно-активными веществами (ПАВ), поэтому при введении их в воду затворения супрамолекулы добавок начинают распознавать друг друга, вследствие чего происходит самосборка супрамолекулярных ансамблей, называемых мицеллами. Самоорганизация или мицеллообразование происходит только при определенной концентрации добавок, так называемой «критической концентрации мицеллообразования» – ККМ. ККМ – это такая концентрация добавки, при достижении которой, в воде затворения происходит самосборка агрегатов – мицелл, движущей силой которой является уменьшение поверхностной энергии супермолекул добавок и уменьшение контакта углеводородной части с полярными молекулами воды. Обычно ККМ растворов ПАВ составляет около 10^{-2} – 10^{-3} моль/л. Содержание добавок С-3, мелмент, мелфлюкс превосходит во много раз ККМ. Следовательно, вода затворения с добавками не является гомогенной средой. Это микрогетерогенная среда, содержащая растворитель – воду и огромное число супрамолекулярных ансамблей из супермолекул добавок.

Супермолекулы супрамолекулярного ансамбля мицеллы коллективно образуют собственную наноразмерную псевдофазу, свойства среды которой резко отличаются от основного растворителя – воды. Таким образом, вода затворения с добавками представляет собой микрогетерогенную организованную среду. Тип организованной среды – воды затворения зависит от геометрической конфигурации супермолекул добавок. В воде затворения в зависимости от этого формируются два типа организованных сред: 1) среды, содержащие организованные мицеллярные системы; 2) среды, содержащие молекулы-рецепторы. Сравнивая строение супермолекул СП С-3 и поликарбоксилата, можно утверждать, что супермолекулы С-3 – это молекулы-рецепторы, а молекулы воды выступают в качестве субстрата. Гребнеобразные со множеством боковых цепей супермолекулы поликарбоксилатов способны образовывать с молекулами воды супрамолекулярные агрегаты по типу «гость-хозяин». Супермолекулы поликарбоксилатов в воде затворения способны образовывать мицеллы в виде гибких пространственных сеток. Длина связей между атомами углерода в цепи составляет 0,1–0,15 нм; между боковыми цепями – 0,3–0,4 нм. Диаметр молекулы воды – 0,276 нм. Такое соотношение размеров позволяет молекулам воды распределиться в ячейках пространственной сетки ГП с образованием микрокапсул, частицы в которых являются нанокляпями воды. Нанокляпями воды, диспергированные в пространственной мицеллярной сетке ГП, выполняют роль микрореакторов для синтеза наночастиц гидросиликатов кальция.

Жесткоцепные супермолекулы СП С-3 также ориентируют молекулы воды в определенном направлении. Стабилизируют кристаллические гексагональные каркасы; в такой структуре протоны могут перемещаться и участвовать в процессе конденсации тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Так как

супермолекулы С-3 имеют плоскую структуру, то вода внедряется между плоскими супермолекулами в виде тонких пленок. В бетонной смеси жесткие макромолекулы С-3 на поверхности частиц портландцемента образуют полупроницаемые нанопленки, выполняющие роль смазки. Между пленками СП С-3 и частицами портландцемента располагаются пленки воды. Взаимодействие такой воды с минералами портландцемента зависит от толщины пленок. Если толщина пленки воды менее 0,01 нм, то такая пленка воды представляет собой жесткий каркас, в котором протоны водорода неподвижны, и они не участвуют в процессе конденсации тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$; наблюдается замедление процессов схватывания и твердения. Если толщина нанопленки воды составляет 0,1 нм, то такая вода активна, поляризована, может образовывать и водородные донорно-акцепторные связи с активными центрами минералов алита и белита.

Таким образом, супермолекулы добавок СП С-3 в воде затворения образуют жесткоцепные плоские ансамбли-рецепторы, а молекулы воды являются субстратом. Супермолекулы поликарбоксилатных эфиров образуют в воде затворения мицеллярные ансамбли типа «гость-хозяин». «Хозяином» является сетка из супрамолекул поликарбоксилатов, а роль «гостя» выполняют молекулы воды.

В состав сложных мицеллярных систем и сред, содержащих молекулы-рецепторы могут входить и два-три других компонента и образовывать с ним комплексные соединения. Такими компонентами могут быть катионы металлов, спирты, углеводороды другой структуры. Своеобразие наноразмерной фазы, создаваемой добавками СП и ГП с молекулами воды состоит в том, что она практически не имеет макроскопического аналога. Вода затворения с добавками СП и ГП является микрогетерогенной средой и отличается от гомогенного раствора тем, что определяющую роль в микрогетерогенной воде затворения играет локальный эффект, связанный с коллоидным растворением полярных молекул воды в нанобъемах сетки из супермолекул поликарбоксилатов (мицеллярная система) и полостях супермолекул-рецепторов СП полинафталинсульфокислоты или ее солей. Свойства и реакционная способность солюбилизированных молекул воды изменяются, но только в их микроокружении. Мицеллярные системы поликарбоксилатов в воде затворения и жесткоцепные супермолекулы-рецепторы суперпластификатора С-3 образуются и на поверхности твердых частиц портландцемента, формируя полумицеллы (гемимицеллы), адсорбционные мицеллы или бислои или наноразмерные пленки типа пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ). Таким образом, вместе с СП С-3 и поликарбоксилатными эфирами в бетонную смесь вводится структурированная упорядоченная вода в виде нанопленок и нанокапсул, стабилизированных супермолекулами С-3 и поликарбоксилатов. Вода в нанопленках и нанокапсулах взаимодействует с частицами вяжущего локально и этому взаимодействию не мешает остальная объемная вода.

1.2.1. Вода в бетонной смеси

Вода в бетонной смеси находится в различных состояниях. Это представлено в табл. 1.1.

Т а б л и ц а 1.1

Вода в бетонной смеси

Характер связи	Условия и причины образования связи	Вода в % от общего количества воды в свежеприготовленной смеси	Вода в % в период схватывания цемента
Химическая связь (донорно-акцепторная и водородная), хемосорбция	Гидролиз силикатных минералов β - C_2S и C_3S , гидратация продуктов гидролиза	1-2	4-5
Физико-химическая адсорбционная связь	Наблюдается в зоне действия молекулярных силовых полей твердой фазы, обусловленных зарядами адсорбционных центров при попадании воды в тонкие капилляры, поры, флоккулы	3-5	20-25
Механическая структурная связь (силы внутреннего трения между частицами)	-		

Основное количество воды в цементном тесте находится в межзерновом пространстве, образуя на поверхности частиц тонкие пленки, толщина которых может достигать 1-50 мкм, а с позиций физико-химических законов по толщине пленки неоднородны. Молекулы воды непосредственно лежащие на поверхности частиц цементного теста в действительности или химически адсорбированы (хемосорбция) или связаны с ними физико-химическими силами, образуя мономолекулярный слой. Следующий слой воды связывается с первым мономолекулярным слоем с помощью водородных связей. Образуется полимолекулярный слой в пределах действия сил электромагнитного поля, создаваемого заряженными адсорбционными центрами частиц цементного теста. За пределами действия этого электромагнитного поля располагается

свободная вода. В порах и капиллярах также имеется поверхность раздела и молекулы воды также находятся в адсорбированном состоянии, образуя пленки типа пленок Лангмюра-Блоджетт. Сила внутреннего трения – это сопротивление при взаимном перемещении соприкасающихся поверхностей тел и частиц тел. В бетонной смеси наблюдается трения скольжения. Между плотно прилегающими частицами происходит граничное течение, так как на поверхности частиц имеется пленка воды, не обладающая свойствами объемной. Однако в бетонной смеси есть жидкостное трение со слоем воды, обладающей свойствами объемной воды.

1.3. Процессы, протекающие в бетонной коллоидно-химической смеси

Перемешивание компонентов бетонной смеси приводит к распределению минералов портландцемента между мелким и крупным заполнителями и они оказываются в микрообъемах, что приводит к тому, что минералы взаимодействуют в объеме смеси локально и поэтому можно считать, что бетонная смесь представляет собой мультиреакционную неравновесную систему. Взаимодействия между частицами и водой затворения и между частицами ГСК и частицами наполнителя и крупного заполнителя делятся на два типа:

Химическое взаимодействие, приводящее к схватыванию бетонной смеси, и физико-химическое (физико-химическая адсорбция). Взаимодействие между частицами зависит от размеров частиц и от объема жидкой среды, ее природы, наличия в ней ионов других веществ, добавок пластификаторов, ускорителей схватывания, твердения, замедлителей схватывания и других добавок, от поверхностного натяжения. Реакции, протекающие в бетонной смеси являются диффузно-контролируемыми, скорость которых определяется диффузионным сближением реагирующих частиц, после чего их взаимодействие происходит практически мгновенно. К диффузионно-контролируемым реакциям относятся рекомбинация и диспропорционирование радикалов и ион-радикалов, реакции молекул со свободными атомами или радикалами в твердом теле. Кинетика диффузионно-контролируемых реакций описывается теорией основанной на предположении о применимости к поступательной самодиффузии молекул макроскопических законов Фика о влиянии диффузионного массопереноса на кинетику химических реакций.

Как правило, диффузно-контролируемые реакции экзотермичны и имеют малую энергию активации (около 10 кДж/моль). Если реакции протекают в газовой фазе, то их скорость определяют вероятностью соударений частиц или газокинетическим сечением. В конденсированной фазе, например, в водном растворе бетонной смеси реагирующие частицы,

представляющие собой ион-радикалы, находящиеся на поверхности частиц бетонной смеси, беспорядочно перемещаются до тех пор, пока же произойдет их встреча в одной структурной ячейке водной суспензии бетонной смеси. Такая встреча рассматривается как образование диффузионной пары в результате взаимной поступательной самодиффузии частиц. Диффузионная пара может превратиться в продукт реакции, но может и распасться. Поскольку реакции, контролируемые диффузией, протекают с малой энергией активации, то эти реакции цепные, радикальные, сопряженные с экзотермической реакцией разложения молекул воды на ионы H^+ и OH^- и радикалы OH^\bullet и свободные атомы водорода H^\bullet . Радикалы взаимодействуют со всеми частицами бетонной смеси и делают ее радикальной. Ионы водорода H^+ разрыхляют структуру, взаимодействуют с мостиковыми атомами кислорода кремнеземистой составляющей $Si-O-Si$, образуя воду и способствует конденсации тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$. Теплота хемосорбции иона водорода (протона) H^+ на атомах кислорода O^{2-} равна: +2156,88 кДж/моль, а энергия, выделяющаяся при присоединении иона H^+ к молекуле воды равна +760,76 кДж/моль. Сродство к электрону ионов H^+ равно +1308,34 кДж/моль. Теплота адсорбции ионов H^+ на поверхности CaO составляет +1128,6 кДж/моль. Теплота адсорбции молекул H_2O на поверхности CaO составляет +74,4 кДж/моль, ионов гидроксила - +472,34 кДж/моль, а протонов H^+ - 1128,6 кДж/моль.

Сродство к электрону радикала OH составляет +163,1 кДж/моль. Сродство к электрону ионов Ca^{2+} величина переменная и составляет: +389,57 кДж/моль; +341,92 кДж/моль; +216,52 кДж/моль; +576,00 кДж/моль; +138,77 кДж/моль; +667,96 кДж/моль.

Приведенные величины по хемосорбции и сродству к электрону показывают, что самыми реакционноспособными частицами являются протоны H^+ , источником которых является вода. Взаимодействуя с атомами кислорода ортосиликатной структуры, протоны H^+ , вырывают их с образованием молекул воды; это способствует конденсации тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ с образованием цепочек, лент и слоев. При затворении компонентов бетонной смеси водой мгновенно начинаются процессы взаимодействия цементных зерен с водой, что вызывает их диспергирование. Минерал $3CaO \cdot SiO_2(C_3S)$ – нестехиометрическое соединение, имеющее триклинную кристаллическую решетку, насыщенную различного рода дефектами, особенно дислокациями. Это ортосиликат кальция, содержащий избыточное количество CaO . CaO более сильное основание, а SiO_2 очень слабая кислота, поэтому ортосиликат неустойчив, так как перенасыщен CaO . Поэтому при соприкосновении с полярными молекулами воды мгновенно в течение 10^{-8} - 10^{-10} с разлагается на CaO , который мгновенно реагирует с водой с образованием $Ca(OH)_2$ и на SiO_2 в виде геля.



Выделяющаяся тепловая энергия возбуждает атомы кислорода в структуре. Другой силикат кальция β -CaO·SiO₂ более стехиометрическое соединение, чем 3CaO·SiO₂, но структура также дефектна, так как β -C₂S, кристаллизующийся в моноклинной кристаллографической системе, содержит много примесей, из-за которых кристаллическая решетка находится в напряженном состоянии и поэтому химически активна по отношению к воде. Однако из-за стехиометрического состава β -двухкальциевого силиката β -Ca₂SiO₄, процесс гидролиза и гидратации его протекает медленно по сравнению с C₃S. В результате гидролиза и гидратации и C₃S и β -C₂S образуются гидросиликаты кальция (ГСК), которые нерастворимы в воде, имеют другой тип кристаллической решетки и состав по Боггу: 0,8-1,5CaO·SiO₂·0,5-2,0H₂O, которые обозначают CSH(B). При избытке извести в бетонной смеси, образуются гидросиликаты кальция состава 1,7-2,0CaO·SiO₂·2-4H₂O. По Боггу это C₂SH₂. Приведенные формулы указывают на то, что ГСК – это твердые растворы внедрения CaO и H₂O в геле SiO₂, образовавшегося в результате гидролиза силикатных минералов β -C₂S и C₃S. Тоберморитоподобные ГСК имеют орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами элементарной ячейки: $a=1,12$ нм; $b=0,73$ нм. Параметр «С» у ГСК разный. Из приведенных формул ГСК видно, что их твердые растворы имеют широкие области гомогенности. Атомы Si, Ca, O, H не взаимозаменяемы, так как имеют разные размеры, валентность и энергетические характеристики. Твердые растворы ГСК представляют собой непрерывный набор сходных химических соединений с нерациональной формулой, лежащих в границах областей гомогенности, которые определяются валентными отношениями компонентов. Области гомогенности в твердых растворах внедрения – это границы валентных насыщений.

При прочих равных условиях величина области гомогенности определяется тремя факторами: химическим, связанным с понятием электроотрицательности, размерным и электронным, связанным с числом электронов каждого атома, участвующих в образовании химических связей. Последний фактор определяется только структурой компонентов, образующих ГСК. ГСК – нестехиометрические химические соединения, фазы переменного состава, образованные тремя оксидами: SiO₂, CaO, H₂O, структура которых нерегулярна. Нерегулярность структуры является причиной того, что расстояния между атомами Si–O, O–O, Si–Si, Ca–O, H–OH, O–H имеют переменное значение. От межатомных расстояний зависят координационные числа, то есть число химических связей, образуемых атомами Si, Ca, O, H. Немаловажное значение для электронного фактора вид пустот оксида-хозяина, которые могут быть заняты атомами кальция и молекулами воды. Пустоты могут быть клеточного типа, то есть закрытыми неограниченно протяженными в одном направлении – туннельного типа и неограниченно протяженными в двух

направлениях – слоистого типа. Все эти факторы влияют на ширину области гомогенности твердых растворов ГСК в совокупности.

Взаимодействие минерала $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) протекает мгновенно, с большой скоростью при значительном выделении тепла. При температуре 25°C образуется метастабильное соединение $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}\cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$ в виде гексагональных пластинок, которые переходят в устойчивый кубический гидратированный минерал $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6). C_3AH_6 выделяются в виде субмикрочастиц, обладающих коллоидными свойствами. Однако вследствие способности к кристаллизации частицы C_3AH_6 укрупняются и становятся видны в оптический микроскоп. Гидроалюминаты кальция, растворимые в воде соединения, а минерал в портландцементе $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ обладает свойствами воздушного вяжущего вещества. При температурах $20-25^\circ\text{C}$ минерал четырехкальциевый алюмоферрит $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) под действием молекул воды гидролизует, присоединяет воду и образует гидроалюмоферриты кальция: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы имеют кубическую форму. Для замедления схватывания бетонной смеси в портландцемент вводят гипс $\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, который взаимодействует с трехкальциевым алюминатом с образованием гидросульфалюмината кальция (эттрингита), имеющего игольчатые кристаллы: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$, эттрингит отлагается на алюминатах в виде экранирующих пленок, затрудняющих доступ воды к этому минералу, вызывающему при его гидратации мгновенное схватывание цементного теста. Схватывание замедляется на время, необходимое для перевода гипса в эттрингит. Эттрингит образуется с увеличением в объеме твердой фазы более чем в 2,5 раза, что способствует хорошему закрытию поверхности алюминатов в цементном тесте. Образование эттрингита в уже затвердевшем цементном камне вредно, так как ведет к разрушению камня. После замешивания с водой происходит очень быстрый процесс гидролиза с последующей гидратацией минералов портландцемента с превращением таких компонентов гидролиза как SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и другое в коллоидное состояние и бетонная смесь становится коллоидно-дисперсной системой, гидратированные и диспергированные минералы портландцемента являются матрицей, в которой распределены заполнитель – щебень и наполнитель – песок. Вода также оказывается распределенной как в матрице, так и между крупными кусками заполнителя и более мелкими частицами песка. В матрице вода находится в нанодисперсном состоянии, заполняет микрообъемы и поры в геле матрицы, так и между частицами заполнителя и наполнителя растворены соли щелочных металлов и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. катионы кальция адсорбируются на адсорбционных центрах, а конкретно на атомах кислорода, но не достигают валентного насыщения, вследствие чего диффундируют в объеме геля SiO_2 и формируют в геле кальций кислородные октаэдры CaO_6 , к которым приспосабливаются по академику

Белову кремний кислородные тетраэдры, но более конденсированные, чем в ортосиликатной структуре минералов β - C_2S и C_3S . Конденсировать тетраэдры можно, только удаляя атомы кислорода, а это возможно только с помощью протонов водорода H^+ . Чем меньше атомов кислорода в конденсированном кремнекислородном мотиве, тем его кислотные свойства будут по силе ближе к основным свойствам кальциевых октаэдров CaO_6 . Дополнительно эти свойства выравнивает вода, присоединенная как к кремнекислородному мотиву, так и к кальций-кислородным октаэдрам. Субмикрорекристаллы ГСК характеризуются пластинчатой структурой, которые закручены в тонкие рулончики-волокна разной длины в среднем 50 нм. Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что размеры частиц ГСК колеблются в пределах 2-5 нм, 5-10 нм, 10-20 нм, 20-50 нм, 50-100 нм. Частицы ГСК – это нанорадикалы. Однако кроме ГСК в бетонной смеси присутствуют частицы и других размеров. Если размеры частиц от 1 до 40 мкм, то между частицами возникают механические силы, если размеры частиц от 0,1-1 мкм, то между ними возникают капиллярные силы, при этом бетонная смесь начинает приобретать связность. Капиллярные силы действуют при отсутствии избыточного количества воды, в местах контакта твердых частиц заполнителя и наполнителя, в то время как поры между частицами заполнены воздухом.

Действие сил поверхностного натяжения в образующихся водных менисках обеспечивают сцепление между частицами. Бетонная смесь имеет жесткую консистенцию. Уменьшение размера частиц до $0,1-2 \cdot 10^{-4}$ мм приводит к появлению сил поверхностного взаимодействия, которые называются флокуляционными. Цемент и другие тонкодисперсные добавки получают измельчением, помолом, в результате чего в клинкере и в добавках рвутся химические связи, материал измельчается, становится дисперсным и на поверхности частиц концентрируются как свободные электроны (радикалы), так и заряженные положительно поверхностные атомы. Происходит притяжение между положительно заряженными атомами поверхности частиц к поверхностным радикалам, что способствует образованию флокул. Вода во флокулах неподвижна, а объем пор во флокулах большей частицы имеют малые размеры, вследствие чего силы гравитации проявляют себя незначительно. Бетонная смесь обладает высокой связностью, но требует повышенного расхода воды и имеет малую подвижность. В таких условиях схватывания не происходит частицы коллоидных размеров $2 \cdot 10^{-4}-10^{-6}$ мм или 200 нм непосредственно между собой не взаимодействуют, а только через гидратные оболочки, образованные молекулами адсорбционно связанной воды на поверхности частиц бетонной смеси. На рис 1.1 представлена схема структуры из частиц коллоидных размеров с гидратными оболочками.

Полярные молекулы воды соответствующим образом ориентируются в зоне действия молекулярных сил, и находясь под большим давлением превращаются в адсорбированные пленки, в которых вода неподвижна и приобретает свойства твердого тела: упругость, прочность при сжатии, пониженную точку замерзания, вдвое большую плотность. На поверхности коллоидных частиц образуются полутвердые водные оболочки, которые выполняют двоякую роль. С одной стороны, оболочки придают коллоидной суспензии-матрицы связность и способность сопротивляться деформациям, возникающим под действием внешних сил, не нарушая сплошности и не утрачивая формы. С другой стороны, водные оболочки обладают как бы смазочными свойствами, облегчая скольжение твердых частиц одна по другой за счет действия сил отталкивания и образования ориентированными молекулами воды плоскостей скольжения по местам более слабых водородных связей. Это показано на рис. 1.2.

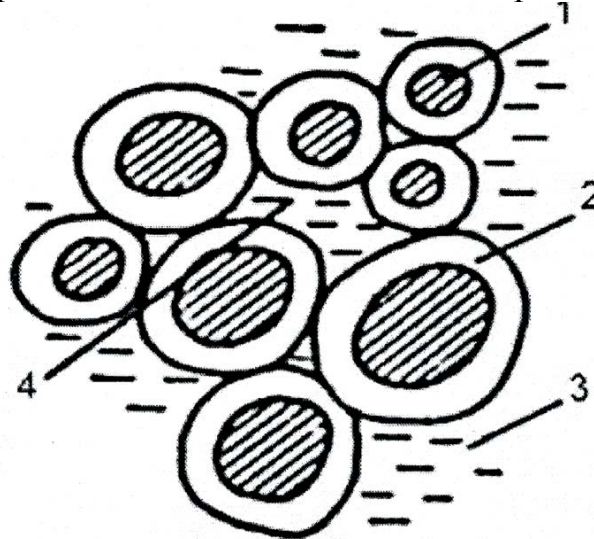


Рис. 1.1. Схема структуры из частиц коллоидных размеров с гидратными оболочками:
 1 – частица цемента; 2 – гидратная оболочка;
 3 – свободная вода; 4 – неподвижная вода

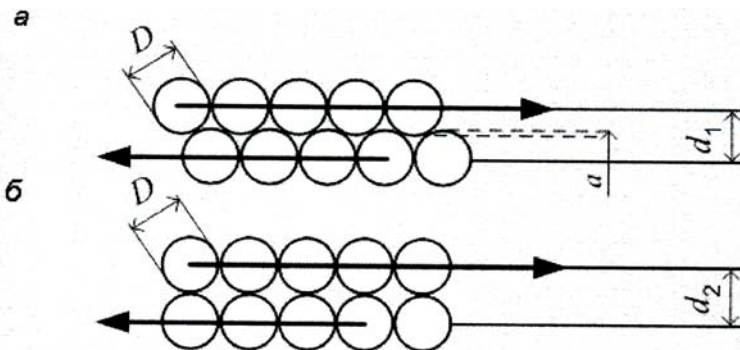


Рис. 1.2. Схема перемещения частиц коллоидной матрицы и образование плоскостей скольжения в цементном тесте:
 а – положение частиц до перемещения; б – при перемещении ($a=0,3D$)

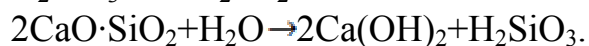
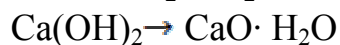
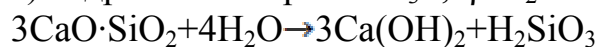
В бетонной смеси содержатся частицы разных размеров, что и является причиной взаимодействий разной силы. На эффективность взаимодействий оказывает влияние структура бетонной смеси. Мельчайшие частицы взаимодействуют с крупными частицами, прилипают к ним, теряют подвижность и для повышения подвижности бетонной смеси необходимо введение дополнительного количества воды и мельчайших частиц. Увеличение количества воды повышает подвижность смеси, но понижает её сцепление. Для увеличения подвижности бетонной смеси необходимо уменьшить содержание частиц размером около 20 мкм, которые формируют флоккулы, уменьшающие подвижность бетонной смеси. Этого можно достичь увеличением водоцементного отношения (В/Ц), увеличивая тем самым расстояние между частицами бетонной смеси. Для этого используют высокоскоростные смесители для разрушения флоккул, вибрирование, введение больших молекул, адсорбирующихся на поверхности частиц портландцемента, введение малых с размером <10 мкм частиц, таких как зола-унос, химические добавки-пластификаторы типа С-3 и поликарбоксилаты. В процессе приготовления укладки и уплотнения бетонная смесь подвергается различным внешним воздействиям, которые вызывают определенные изменения в её структуре. Под воздействием внешних сил в бетонной смеси происходит взаимное перемещение отдельных объемов и частиц, разрушение флоккул, вследствие чего понижается связность системы и возрастает её подвижность. При прекращении действия внешних сил связность бетонной смеси восстанавливается. Это свойство бетонной смеси как коллоидной системы называется тиксотропией. Гранулометрический состав бетонной смеси неоднороден. Размеры частиц крупного заполнителя, мелкого наполнителя и коллоидной матрицы колеблются в широких пределах. В бетонной смеси много взаимодействий разной силы, но главным взаимодействием является то, которое приводит к образованию химической ковалентной связи между частицами, на поверхности которых находятся абсорбционные центры на атомах So , O , Ca , Al и др. Кроме того, на поверхности частей присутствуют и радикалы. После замешивания с водой компонентов бетонной смеси и мгновенного взаимодействия минералов портландцемента с водой происходит диспергирование продуктов гидролиза минералов под действием полярных молекул воды. На поверхности частиц появляются электрические заряды и поверхностные радикалы. Такие радикалы уже имеются на поверхности частиц крупного заполнителя и тонкомолотого заполнителя – песка. Концентрация радикалов вначале невелика, но с течением времени она увеличивается. Однако основным источником радикалов является вода. Вода, попав в экстремальные условия, диссоциирует не только на ионы H^+ OH^- , но и на свободные радикалы H^\bullet и OH^\bullet . Радикалы взаимодействуют с поверхностными атомами частиц и в соответствии с законом сохранения при рекомбинации молекул воды

делают радикальными адсорбционные центры частиц заполнителя и наполнителя. Когда размеры наночастиц ГСК становятся равными от 2-5 нм, 5-10 нм, 10-20 нм резко возрастает поверхность раздела и свободная поверхностная энергия и структурно-неоднородная бетонная смесь становится неустойчивой. Когда неустойчивость достигает максимума в данных условиях, происходит схватывание. Схватывание – это спаривание поверхностных электронов, принадлежащих разным частицам с образованием ковалентной, ионной, ионно-ковалентной, донорно-акцепторной, водородной связей. Именно эти связи обеспечивают прочность и устойчивость структуры бетона. Главными имеются связи Ca–O (485,7 кДж/моль) Si–O (468,9 кДж/моль) и H–OH (460,6 кДж/моль). По величине связи близки между собой. Для повышения подвижности бетонной смеси, в неё вводят химические добавки. В последнее время – это полимерные органические добавки – суперпластификаторы (СП) и гиперпластификаторы (ГП). В большинстве случаев их вводят в смесь предварительно перемешав с водой. Молекулы СП и ГП имеют дифильное строение, то есть состоят из длинного углеводородного гидрофобного радикала и маленькой полярной функциональной группы. Так как углеводородные радикалы макромолекул СП и ГП с водой не взаимодействуют, то они самоорганизуются в воде затворения. Гидрофобные радикалы объединятся в глобулы, на поверхности которых концентрируются положительные и отрицательные заряды, которые защищают органические глобулы от воды. Глобулы СП или ГП садятся на поверхность частиц и увлекают за собой воду. Частицы бетонной смеси на поверхности имеют те или иные заряды и без добавок СП и ГП. Поэтому создают положительный или отрицательный дзета-потенциал именно глобулы СП или ГП. Все зависит от их структуры. Глобулы СП и ГП играют роль маленьких шарикоподшипников и бетонная смесь становится пластичной и подвижной. Поверхность раздела в бетонной смеси исключительно велика, поэтому глобулы не могут покрыть всю поверхность и молекулы воды как бы просеиваются между глобулами, покрывающими поверхность и взаимодействие её с частицами цемента протекает локально. Сами глобулы СП и ГП оказываются зажатыми, закапсулированными между кристаллитами ГСК и частицами крупного заполнителя и песка.

1.3.1. Схватывание и твердение бетонной смеси

При замешивании с водой протекают следующие процессы:

а) гидролиз минералов C_3S , $\beta-C_2S$.



т.е. возникает система: $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, в которой образуются гидросиликаты кальция, происходит схватывание и твердение.

Процесс начинается с адсорбции молекул H_2O на активных центрах минералов C_3S и C_2S , прежде всего на поверхностных атомах кремния, имеющих высокий эффективный заряд. Молекулы воды распадаются на радикалы H° и OH° . Минерал алит содержит CaO в избытке, поэтому при взаимодействии его с водой в первую очередь разрушается сильно искаженный деформированный мотив CaO_6 . Мотив разрушается, частично растворяется и переходит в раствор в виде Ca(OH)_2 и остается в затвердевшем камне в качестве наполнителя. Химически и энергетически неоднородная поверхность минералов алита и белита усиливается адсорбцией на поверхности частиц молекул и ионов добавок. Энергетическая неоднородность поверхности частиц минералов, диссоциация молекул H_2O на радикалы и взаимодействие их с адсорбционными активными центрами поверхности приводит к возникновению активных локальных концентрационных неоднородностей или возмущений.

Конкуренция между диффузией, стремящейся поддержать однородность состава и пространственной локализацией возмущений структуры приводит к неустойчивости однородного состояния и к переходу его в устойчивое состояние с пространственно-неоднородным распределением компонентов CaO , SiO_2 , H_2O и других компонентов портландцемента. В условиях сильной активации частиц минералов под действием радикалов H° и OH° пространственно-неоднородное распределение компонентов является единственным способом сохранения деформированной, частично разрушенной кристаллической решетки алита и белита. Именно поэтому образуются твердые растворы различными областями гомогенности со статистическим распределением CaO и H_2O .

Схватывание портландцемента взаимодействие радикальных частиц минералов, образовавшихся при взаимодействии их с радикалами H° и OH° . Ионы, такие как K^+ , Na^+ и другие, перешедшие в раствор, образуют вакансии в структуре. Это повышает неустойчивость кристаллических решеток минералов. Диффузия в твердой среде протекает медленно. На этот процесс накладывается мощный в энергетическом плане процесс диссоциации воды на радикалы. В таких условиях возможны перемещения атомов Si , O , Ca только на одно межатомное расстояние, поскольку между ними наблюдается большое химическое сродство. ГСК образуются в недрах сильно деформированных кристаллических решеток алита и белита, в результате только перестройки их решеток. Твердые растворы ГСК устойчивы по отношению к H° и OH° и их неоднородная структура обуславливается спинодальным бездиффузионным распадом на метастабильные для данных условий фазы, в разной степени обогащенные CaO и H_2O . Гидратация портландцемента носит колебательный характер. Портландцемент ведет себя при взаимодействии с водой как самоорганизу-

ющаяся динамическая система. Динамика портландцемента как самоорганизующейся системы определяется исключительно минералогическим и гранулометрическим составом, а также структурой и состоянием воды. Поэтому динамические свойства портландцементов могут изменяться. Твердение бетона без химического процесса между цементом и водой невозможно. Однако результаты твердения зависят не только от этого. Высокие плотности цементного камня и текстуры бетона имеют решающее значение для его долговечности. Плотная текстура бетона – это такое состояние, когда все межзерновое пространство бетона заполнено не воздухом, а водой, обеспечивающей длительный гетерогенный цепной процесс образования ГСК и твердения, зерна которого в минимально возможной степени раздвинуты пленками воды. Отсутствие воды в межзерновых пространствах, незаполненных цементным тестом создает неблагоприятные условия для структурообразования цементного камня. Однако, вода, введенная сверх количества, необходимого для превращения минералов C_2S и C_3S в ГСК и для развития цепного радикального процесса, обуславливающего схватывание, приводит к снижению прочности и других физико-технических свойств бетона. Химические процессы взаимодействия минералов C_2S и C_3S с водой зависят от условий, которые разнообразны и нестабильны. На процессы схватывания и твердения накладываются множество технологических факторов: водоцементное отношение (В/Ц), активность цемента, технология бетонных работ, природа и концентрация добавок. Особенно большое значение имеет качество и количество воды и ее распределение в бетонной смеси. Вода не должна содержать химических соединений и примесей, которые могут изменять сроки схватывания в такой степени, что это скажется на условиях работы, тормозить твердение, снижать морозостойкость, повышать водо- и газопроницаемость, вызывать деструктивные процессы в цементном камне. Для затворения бетонных смесей пригодны грунтовые, речные, озерные воды с рН от 4 до 12,5 и содержанием сульфатов от 500 до 2700 мг/л.

Поскольку зерна цемента имеют разные размеры, то скорость процесса взаимодействия их различна. Если зерна цемента имеют размер меньше 30 мкм, то они больше удерживают воды. И возникает неоднородное распределение H_2O в бетонах, что является причиной неоднородности других строительно-технических свойств бетона. В/Ц должно быть 0,26-0,27. При таком В/Ц расстояние между радикальными частицами вяжущих сокращается практически до межатомных расстояний. Удельная поверхность минералов C_2S и C_3S должны быть как можно больше, это увеличивает концентрацию активных адсорбционных центров. Взаимодействие молекул H_2O с C_2S и C_3S приводит к образованию гидросиликатных фаз с разной степенью обогащения CaO и H_2O и с разной степенью конденсации кремнекислородных тетраэдров. С химической точки зрения именно эти процессы обуславливают прочность бетона.

1.4. Бетоны на основе портландцемента

1.4.1. Общие сведения о бетоне

Бетон – искусственный каменный материал, получающийся в результате уплотнения бетонной смеси и последующего твердения в ней вяжущего вещества. Бетон состоит из вяжущего, воды, мелкого и крупного заполнителей. Это универсальный строительный материал. Классификация бетонов и бетонных смесей осуществляется с учетом следующих общих положений:

1) объемной массы материалов, составляющих бетон или раствор:

а) при относительной высокой объемной массе заполнителя бетон называют тяжелым; при низкой объемной массе легким или тёплым;

б) горной породы и природы заполнителя; например, при использовании керамзита или перлита бетон называют керамзитовым или перлитовым;

в) вида цемента: при использовании портландцемента, бетон называют портландцементным, шлакопортландцементным и т.д.;

г) способа уплотнения; при уплотнении бетонной смеси с помощью вибраторов, бетон называют вибрированным.

Понятие качества бетона формировалось десятки лет на основе работы бетона в сооружениях в различных условиях. Однако при оценке качества бетона пользуются только одним лабораторным экспериментом, без анализа работы бетона в сооружениях, поэтому пока не удается со всей полнотой оценить его строительно-технические свойства.

Основными показателями качества бетона принимаются: механическая прочность, плотность, пористость, морозостойкость, стойкость к химической агрессии, водонепроницаемость и другие показатели. Устойчивость бетона для любых условий его работы связывается, как правило, только с одним или двумя факторами и не рассматривается в зависимости от внешней среды и качества бетона. Однако по нашему мнению, перечисленные выше свойства – механическую прочность и химический состав цемента и т.д. нельзя считать показателями качества бетона. В таком показателе качества, как механическая прочность, структурные характеристики составляющих бетона находятся в скрытом виде, а сама механическая прочность, является функцией большого количества исходных показателей:

$$R_{\text{бет}} = f\left(\frac{B}{Ц}; R_{\text{цемент}}; П\right),$$

где $\frac{B}{Ц}$ – водоцементное отношение; $R_{\text{цемент}}$ – марка цемента; $П$ – комплекс условий производства работ.

Большое значение для характеристики конструктивно-технических свойств бетонов имеют такие свойства бетонной смеси как, пластичность, жесткость, подвижность, удобоукладываемость, формуемость. Однако эти свойства рассматриваются без учета структуры и физико-химических свойств компонентов, составляющих бетонные смеси.

В настоящее время, время нанотехнологий, связь стойкости бетона с физическими и химико-минералогическими показателями качества её структурных составляющих не выявлена. Так, ни в технических условиях, ни в Госстандартах отсутствуют рекомендации в отношении гранулометрического состава цемента.

Многочисленные исследования показывают, что гранулометрический состав минералов портландцемента, мелкого и крупного заполнителей и их распределение неоднородны. Эта неоднородность приводит к неоднородности структуры цементного камня и бетона. Необходимо совершенствовать технику помола клинкера и технику измельчения заполнителя. Неоднородный гранулометрический состав приводит к неоднородному распределению воды в бетонной смеси. Вода в бетонной смеси находится как в виде тонких мономолекулярных пленок, зажатых между частицами цемента и заполнителя, так и в виде фазовой воды, находящейся в порах и капиллярах бетонной смеси и бетона. Свойства воды зависят от толщины пленки. В нанопленках вода не замерзает. В такой пленке атомы водорода практически неподвижны, зафиксированы, и пленка приобретает свойства жесткого каркаса. Именно по этой причине при уменьшении В/Ц – отношения менее 0,5 бетонная смесь становится жесткой. Укладывать жесткую бетонную смесь, уплотнять и формировать из неё изделия труднее, чем из пластичной смеси. Умение изготавливать бетон с минимальным расходом воды, а значит, с минимальным содержанием свободной воды в порах бетона, является показателем прогрессивности применяемой технологии. Химически связанная вода, находящаяся в бетоне в виде нанопленки может повышать прочность его структуры. Для формирования структуры цементного камня и текстуры бетонной смеси или бетона большое значение имеет состав цемента и соотношение цемента и воды в единице их объема. Кроме гранулометрической неоднородности такие цементы, как портландцемент, пуццолановый портландцемент, шлакопортландцемент имеют неоднородный многофазовый химический состав. Компоненты этих цементов обладают различной химической активностью по отношению к воде и образуют с ней различные физико-химические системы. Главной из них является система $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Реакция цемента с водой начинается на поверхности зёрен, образованных помолом. При этом не учитывается, что частицы цементов имеют значительный интервал размеров от долей микрона до сотен микрон, что частицы цементов имеют дефекты структуры, что на поверхности частиц находятся адсорбционные центры разной химической природы, и адсорбция молекул воды на этих

центрах протекает по-разному; что частицы цемента после замешивания с водой непрерывно и с разной скоростью изменяют свои размеры, что это зависит от дефектов поверхности, её состава и условий твердения; что зёрна цемента могут быть «свежими» и не очень «свежими». Более «свежие» зёрна цемента связываются с водой более эффективно.

Поскольку химическая активность частиц цементов различна, то химическое взаимодействие частиц минералов цементов неоднородно; быстрее с водой реагируют крупные частицы, поверхность которых быстрее подвергается радикализации и процесс схватывания начинается с взаимодействия таких радикальных частиц между собой. В зависимости от В/Ц-отношения и приёмов формирования изделия частицы цементного теста или бетонной смеси перераспределяются в соответствии со своими размерами и происходит расслаивание цементного теста или бетонной смеси. Неоднородный гранулометрический состав, плохое перемешивание смесей приводят к неоднородному химическому взаимодействию, что в итоге не весь цемент в бетоне вступает в соединение с водой.

Бетонные работы являются сложным многостадийным процессом, имеют свою специфику и их с полным основанием можно отнести к химической технологии.

Качество материала, такого как бетон, при одних и тех же исходных материалах зависит от условий, при которых было произведено затворение цемента водой, перемешивание растворных и бетонных смесей, их уплотнение и в итоге твердение. Из бетонной смеси одного и того же качества можно получить серию бетонов с различными характеристиками. Поэтому изучение стойкой работы бетона разбивается на ряд больших вопросов, которые изучаются при обязательном условии доведения экспериментальных образцов до стадии разрушения. Работа многих исследований посвящена в основном анализу долговечной работы бетона при попеременном воздействии на него воды и мороза.

Однако изучение этого вида агрессивного влияния на бетон внешней среды не имеет единой методики исследования. Механизм разрушения бетона до сих пор является не выясненным как единое целое. Число циклов замораживания и оттаивания, температура, приём испытания оторваны от конкретных условий работы материала. Только числом циклов испытания нельзя моделировать температуру, при которой будет работать бетон в растворах с различными солями, нельзя моделировать скорость разрушения, так как не известно, будет ли происходить такое разрушение в конкретных естественных условиях.

Портландцемент – полимерный материал. Каждый минерал обладает присущей только ему структурой и обладает характерной только для него химической активностью по отношению к воде, поэтому кристаллические новообразования, слагающие структуру цементного камня, образуются из каждого минерала не в строго определённых физико-химических условиях,

которые создать для всех минералов при твердении портландцемента невозможно.

Алит и белит – растворы пересыщенные и неустойчивые. Концентрационные границы областей гомогенности твёрдых растворов (являющиеся соединениями переменного состава – бертоллидами), число фаз, степень конденсации кремнекислородных тетраэдров, степень обогащения их растворёнными компонентами зависят от характера химической связи, от распределения электронной плотности, дефектности структуры и свойств бертоллидов, особенности их поверхности, что определяется исключительно условиями образования бертоллидов.

Было показано, что модификация ортосиликата кальция $\beta\text{-C}_2\text{S}$ отличается от других модификаций самой высокой степенью деформации и анизотропии внутри кристаллического окружения SiO_4 -групп. Это свидетельствует о существенном смещении электронной плотности на связи Si-O , на атом кислорода, так как атомы кислорода цепочек -Ca-O-Si- имеют неравноценные связи – более ковалентные с атомами кремния и более ионные – с атомами кальция. Ионная связь – связь жёсткая, не лабильная, не деформируемая. Ковалентная связь Si-O , наоборот, деформируется под влиянием электрического поля адсорбируемых молекул и ионов. Особенно в напряжённом состоянии находятся атомы кислорода в мостиках -Ca-O-Si- . Ранее было показано, что твёрдые растворы алит и белит, насыщены сверхстехиометрическими примесями и дефектами, которые, безусловно, оказывают влияние на адсорбционные процессы, протекающие на границе раздела частица – вода.

Все силикатные материалы диэлектрики. Нарушение стехиометрии изменяет физические свойства, и диэлектрики превращаются в электронные полупроводники.

Медленная диффузия не может поддержать однородность состава и пространственная локализация возмущенной структуры приводит к неустойчивости однородного состояния и к переходу его в устойчивое состояние с пространственно-неоднородным распределением компонентов CaO , SiO_2 , H_2O и других компонентов портландцемента. В условиях сильной активации частиц минералов под действием радикалов $\dot{\text{H}}$ и $\dot{\text{OH}}$ пространственно-неоднородное распределение компонентов является единственным способом сохранения деформированной, частично разрушенной кристаллической решётки минералов алита и белита. Именно поэтому образуются при взаимодействии минералов с водой твёрдые растворы с различными областями гомогенности со статистическим распределением CaO и H_2O .

Схватывание портландцемента есть взаимодействие радикальных частиц минералов, образовавшихся при взаимодействии их с радикалами

•
•
Н и ОН. Примесные ионы, в том числе, и ионы K^+ и Na^+ при взаимодействии минералов с водой переходят в жидкую фазу, образуя вакансии в их структуре. Это также повышает неустойчивость кристаллических решёток минералов. Диффузия в твёрдой фазе протекает медленно. На этот процесс накладывается мощный в энергетическом плане процесс диссоциации воды на радикалы. В таких условиях возможны перемещения атомов кремния, кислорода, кальция только на одно межатомное расстояние, поскольку между ними наблюдается большое химическое сродство. Гидросиликаты кальция образуются в недрах сильно деформированных кристаллических решёток алита и белита, в результате только перестройки их решёток, без их полного разрушения под действием молекул воды и радикалов Н• и ОН• и их неоднородная структура обуславливается спинодальным бездиффузионным распадом на метастабильные для данных условий фазы, в разной степени, обогащённые СаО и Н₂О. Известно, что гидратация портландцемента носит колебательный характер. Портландцемент ведёт себя при взаимодействии с водой как самоорганизующаяся динамическая система. Динамика портландцемента как самоорганизующейся системы (закономерность взаимодействия с водой, сроки схватывания) определяется исключительно минералогическим и гранулометрическим составом, а также структурой и состоянием воды. Поэтому динамические свойства портландцементов могут изменяться. Твердение бетона без химического процесса между цементом и водой невозможно. Однако результаты твердения зависят не только от этого. Высокие плотности цементного камня и текстуры бетона имеют решающее значение для его долговечности. Плотная текстура бетона – это такое состояние, когда всё межзерновое пространство бетона заполнено не воздухом, а водой, обеспечивающей длительный гетерогенный цепной радикальный процесс образования ГСК и твердения; зёрна которого в минимально возможной степени раздвинуты плёнками воды. Отсутствие воды в межзерновых пространствах, незаполненных цементным тестом, создаёт неблагоприятные условия для структурообразования цементного камня. Однако вода, введённая сверх количества, необходимого для превращения минералов портландцемента в ГСК и для развития цепного радикального процесса, обуславливающего схватывание, приводит к снижению прочности и других технических свойств бетонов. Химические процессы взаимодействия минералов портландцемента с водой зависят от условий, которые исключительно разнообразны и нестабильны. Поэтому при одних и тех же гидросиликатах кальция и при одном их количестве получают бетоны с разными свойствами. На процессы схватывания и твердения накладывается множество технологических факторов: водоцементное отношение В/Ц, активность цемента,

технология бетонных работ, природа и концентрация добавок и др. факторы. Особенно большое значение имеет количество воды, и её распределение в бетонной смеси. Вода не должна содержать химических соединений и примесей, которые могут изменять сроки схватывания в такой степени, что это скажется на условиях работы, тормозить твердение, снижать морозостойкость, повышать водо- и газопроницаемость, вызывать деструктивные процессы в цементном камне. Для затворения бетонных смесей пригодны грунтовые, речные, озёрные воды с рН в диапазоне от 4 до 12,5 и содержанием сульфатов от 500 до 2700 мг/дм³. Поскольку зёрна цемента имеют разные размеры, имеют дефектную структуру, то скорость процесса взаимодействия их с водой различна. Если зёрна цемента имеют размер меньше 30 мкм, то они могут удерживать в своей массе количество воды, равное до 1,65 г. Такое неоднородное распределение воды в бетонах является причиной неоднородности других строительно-технических свойств бетона. В/Ц определяет раздвижку зёрен цемента, а также соотношение между концентрацией радикалов \dot{H} и \dot{OH} и ионов H^+ и OH^- . Если В/Ц различно, то цементы одинакового минералогического состава и дисперсности никогда не приобретают одинаковую прочность и другие свойства. В/Ц должно быть одинаковым для всех цементов. Водоцементное отношение В/Ц должно быть таким, чтобы концентрация ионов H^+ , которые разрыхляют структуру, не превышала концентрацию свободных атомов водорода \dot{H} и свободных радикалов \dot{OH} , которые делают поверхность частиц радикальными и обуславливают процесс схватывания. Такое соотношение активных частиц наблюдается при оптимальном значении В/Ц=0,26...0,27. При В/Ц=0,26...0,27 расстояние между радикальными частицами вяжущих сокращается практически до межатомных расстояний. Технологические факторы должны быть такими, чтобы обеспечить максимально интенсивное протекание необратимой экзотермической реакции диссоциации молекул воды на активные радикалы [18, 20, 32, 36, 44].

Новообразования активных минералов C_3A и C_4AF блокирует частицы портландцемента, и замедляют диффузию молекул воды в объём частиц. Кроме того, процесс гидратации минералов, приводящий к схватыванию и твердению, является гетерогенным процессом, одной из стадий которого является диффузия. Диффузия в твёрдом кристаллическом веществе чрезвычайно затруднена. Создав диффузионные трудности для протекания реакций в твёрдом теле, природа позаботилась и об их преодолении. Если каждый атом будет перемещаться, поворачиваться на 90°, независимо от других атомов, то это потребует больших энергетических затрат. Но если все атомы поворачиваются одновременно,

то процесс протекает быстро, с малыми затратами энергии. Это так называемый «коллективный эффект», не требующий энергетических затрат. Наиболее подвижной частью минералов силикатной группы являются группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Всем известна подвижность и приспособляемость кремнийкислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ к кальцийкислородным октаэдрам CaO_6 . В процессе взаимодействия минералов портландцемента с водой происходит разрыв химических связей, прежде всего связи $\text{Ca}-\text{O}$, так как кальциевые полиэдры, особенно с структуре C_3S , сильно деформированы. Это приводит к диспергированию минералов портландцемента, то есть в ходе процесса твердения происходит изменение удельной поверхности S твёрдой фазы. Как показано в работах [44] и других исследователей, кинетика изменения удельной поверхности твердеющего цементного камня существенно зависит от степени измельчения исходных вяжущих. Для хорошо измельчённых вяжущих значения удельной поверхности проходят через максимум, положение и величина которого зависят от условий твердения. Величина удельной поверхности достигает $25 \div 30 \text{ м}^2/\text{г}$, что в 5-10 раз больше дисперсности исходных вяжущих. Развитие удельной поверхности в процессе твердения связано с образованием гидросиликатов кальция в известково-песчаных бетонах и вследствие гидратации минералов портландцемента. Диаметр нитей гидросиликатов кальция в среднем близок к 0,1-0,3 нм. Если размеры частиц портландцемента измеряются в микрометрах, то, как показано нами ранее, размеры наночастиц L_d измеряются в нанометрах. Это позволяет утверждать, что наночастицы являются неравновесными радикальными, обеспечивающими схватывание и твердение. Процессом диспергирования можно управлять с помощью добавок апротонных кислот, поверхностно-активных веществ и суперпластификаторов. Эти добавки усиливают диспергирующее действие молекул воды. Диспергированию в первую очередь подвергаются крупные частицы портландцемента, имеющие размеры нескольких десятков мкм. Это физико-химическое диспергирование и оно не беспредельно. При диспергировании происходит разрыв химических связей. Разорванные химические связи (свободные валентности) представляют собою свободные радикалы, находящиеся на поверхности частиц. При достижении определённой концентрации их происходит химическое взаимодействие радикальных частиц, их укрупнение, именно поэтому значения удельной поверхности твердеющего цементного камня проходят через максимум [18, 20, 32, 36, 44]. Добавки только интенсифицируют процесс диспергирования частиц, главная же роль в этом процессе принадлежит воде. Экзотермическая реакция распада молекул воды на активных адсорбционных центрах минералов портландцемента на радикалы $\dot{\text{H}}$ и $\dot{\text{OH}}$ является пусковым

механизмом спонтанной радикализации частиц и их взаимодействия. При этом образуется обратная связь, которая поддерживает протекание этого процесса до момента возникновения стерических затруднений вследствие формирования структуры. Чем активнее, возбужденнее будут молекулы воды, тем эффективнее будет пусковой механизм. При замешивании портландцемента с водой вода является инициатором процесса схватывания, катализатором и реагентом. Условием образования гидросиликатов кальция является наличие в их кристаллической структуре молекул воды. Тем не менее, гидросиликаты кальция не являются кристаллогидратами. Нагревание гидросиликатов кальция до температуры 800°C и выше приводит не только к обезвоживанию, но и превращению кристаллической решётки их в кристаллическую решётку неактивного по отношению к воде волластонита. В тоже время дегидратация такого кристаллогидрата как $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ совершенно не изменяет кристаллическую решётку Na_2CO_3 . Вода-растворитель. В бетонной смеси вода распределена неравномерно и её относительно мало. Большинство компонентов смеси труднорастворимы в воде, малорастворим в воде $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гидросиликат кальция $\text{CHS}(\text{B})$ (тоберморит) также труднорастворим при комнатной температуре. Произведение растворимости его $\text{ПР} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{SiO}_2^-} = 10^{-7}$ [164]. Но какова бы не была растворимость, при растворении всегда образуется насыщенный раствор. Из насыщенных растворов кристаллы не выпадают, а условия для получения пересыщенных растворов отсутствуют, так как растворимость вещества не зависит от количества растворителя. В растворе вещество находится в дискретном состоянии, в виде ионов или молекул. Взаимодействие между ионами также дискретно, так как ионы неделимы, и в растворе образуются соединения постоянного состава. Гидросиликаты кальция – это фазы переменного состава. $\text{CSH}(\text{B})$, $\text{C-S-H}(\text{I})$, $\text{C-S-H}(\text{II})$ – твёрдые растворы, которые образуются только при непрерывном химическом взаимодействии, что возможно только в твёрдой фазе.

Полимерность портландцемента при наличии в нём трёхкальциевого и других алюминатов и алюмоферритов кальция является основным недостатком этого строительного материала. Гидратация самых активных по отношению к воде минералов – трёхкальциевого алюмината и четырёхкальциевого алюмоферрита протекает различно и это сказывается на условиях твердения минералов силикатной группы – алита C_3S и белита C_2S . Резкое различие свойств минералов, проявляющееся, прежде всего в различной химической активности их по отношению к воде, позволяет высказать предположение, что процесс твердения протекает ступенчато. Одновременное твердение всех минералов портландцемента не позволило бы получить монолитный камень. Резкое различие свойств минералов приво-

дит к изменению условий твердения, к образованию различных структур и их расположение в массе зёрен цемента скорее случайно, чем закономерное.

Процесс взаимодействия минералов портландцемента с водой с производственной точки зрения протекает в две стадии. На первой стадии гидратации происходит «схватывание», когда цементное тесто теряет подвижность. Однако многочисленные исследования показывают, что потеря подвижности цементного теста не может рассматриваться, как процесс схватывания. Процесс схватывания начинается до начала процесса гидратации и продолжается и на второй стадии твердения, и в цементном камне, предвзяя твердение, в ходе которого марочная прочность достигается через 28 суток. Процесс набора прочности протекает быстро.

1.4.2. Химическая система бетона $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Для системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ характерна большая изменчивость, зависимость от большого числа переменных, множество внутренних взаимосвязей.

Система $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ – это самоорганизующаяся система, способная к самопроизвольному структурообразованию. Структурообразование в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ – процесс негэнтропийный, направленный против равновесия. В системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ идет необратимый процесс распада молекул воды на ионы и радикалы. Для его осуществления система $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ должна получать и использовать энергию из окружающей среды. Направление самопроизвольного потока энергии при любой макроскопической химической реакции определяется отрицательным изменением изобарно-изотермического потенциала ΔG в соответствии со вторым началом термодинамики:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S,$$

где ΔG – изменение функции состояния, обусловленное рассматриваемым процессом; ΔH – изменение теплосодержания; ΔS – изменение энтропии системы; T – абсолютная температура.

Однако это соотношение классической термодинамики, строго говоря, неприменимо к системам, находящимся в неравновесном состоянии.

При исследовании системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ нужно использовать термодинамику необратимых процессов.

Поток энергии может обеспечиваться синтезом, накоплением и утилизацией богатых энергией активных частиц-радикалов и образованием химических связей типа фосфатных связей в живых организмах.

Процессы, протекающие в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ очень сложны. Чем сложнее явление, тем труднее построить его достаточно точную количественную модель, так как слишком сложные математические модели чрезмерно громоздки и не имеют практической ценности. В тех случаях, когда задача содержит большое число существенных взаимозависимых

факторов, каждый, из которых подвержен естественной изменчивости, только с помощью правильно выбранного статистического метода можно точно описать, объяснить и углубленно исследовать всю совокупность взаимосвязанных результатов измерений.

Одним из самых плодотворных способов описания характера изменчивости является применение соответствующего закона распределения, который определяет вероятность того, что результат измерения какого-либо параметра, выбранного случайным образом, будет иметь любое заданное значение или лежать в определенном интервале значений. Непрерывные параметры системы удовлетворительно описываются кривой нормального или гауссова распределения, несмотря на то, что теоретически эта кривая лежит в интервале от $-\infty$ до $+\infty$.

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (-\infty < x < +\infty),$$

где μ – математическое ожидание; σ – среднее квадратичное отклонение.

Нормальное распределение является одним из простейших с точки зрения математики. Многие распределения, встречающиеся на практике, близки к нормальному.

Для описания дискретных величин в тех случаях, когда имеется ограниченное число альтернативных наблюдений может оказаться пригодным биномиальное распределение. Если имеется n индивидуумов и вероятность того, что какой-либо из них обладает определенным признаком, равна p (независимо от других индивидуумов), то вероятность наблюдения z индивидуумов с данным признаком имеет биномиальное распределение и равна:

$$\frac{n!}{z!(n-z)!} \cdot p^z \cdot (1-p)^{n-z} \quad (0 \leq z \leq n).$$

Распределения вероятностей представляют собой более совершенные варианты математических моделей. Они позволяют свести огромное многообразие наблюдений к одному закону, который можно охарактеризовать очень небольшим числом параметров: двумя в случае нормального распределения, одним-единственным в случае пуассоновского распределения. Это дает возможность более точно описать изменяющиеся явления и облегчает их понимание. Для построения правильной математической модели некоторого явления, характеризующегося сильными случайными колебаниями, вводятся вероятностные идеи, и для раскрытия смысла модели используется теория вероятностей. Чтобы модель была удовлетворительной хотя бы в некоторых отношениях, она должна обеспечить возможность практической проверки получаемых с ее помощью результатов.

CaO в решетке C₃S сохранил свою структуру, но в сильно искаженном виде. Межатомные расстояния Ca–O в CaO=2,41 Ангстрем, эти же расстояния в C₃S составляют от 2,35 до 3,24 Ангстрем. Таким образом, в одном случае произошло уменьшение длин связей, в другом – увеличение. Такая деформация должна вызвать напряжения в решетке. В структуре C₃S наблюдается нерегулярная координация ионов кальция. Характерной особенностью решетки C₃S является наличие довольно крупных пустот, вполне достаточных, чтобы включить такие ионы, как Ba²⁺, Mg²⁺, OH⁻ и др. Размер пустот достигает 2,8 Ангстрем. Решетка C₃S – триклинная. Размеры элементарной ячейки: a=7; c=25 Ангстрем. Длины связей Si–O SiO₄-тетраэдров в C₃S колеблются в пределах 0,1 ÷ 0,15А. В отличие от γ-C₂S связь кислородных атомов SiO₄ – тетраэдров с координирующими атомами кальция в C₃S обладает более ионным характером. Значит, часть ионов Ca²⁺ в C₃S имеет несимметричное окружение. Методом ЭПР в C₃S обнаружены парамагнитные центры, представляющие собой электроны, захваченные на вакансиях кислородных атомов SiO₄ – тетраэдров.

β-C₂S – наиболее изученная модификация. Решетка β-C₂S – моноклинная. Изолированные тетраэдры SiO₄⁴⁻ соединены двумя разновидностями ионов Ca²⁺. Четыре из 8 атомов Ca расположены выше и ниже тетраэдров SiO₄, образуя цепи или колонки.

1.4.3. Фазовый портрет системы CaO–SiO₂–H₂O

Ранее нами было установлено, что основная физико-химическая система в бетонной смеси CaO–SiO₂–H₂O является неравновесной, самоорганизующейся [44]. На основе экспериментальных данных была составлена схема кинетической модели системы CaO–SiO₂–H₂O, на основе которой была разработана математическая модель системы, представляющая собой систему линейных дифференциальных уравнений (СЛДУ):

$$\text{СЛДУ} \left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_1}{dt} = K_1 \cdot X_1 + (K_4 - K_2) \cdot X_2 + (K_5 - K_3) \cdot X_3; \\ \frac{dX_2}{dt} = K_2 \cdot X_1 + K_4 \cdot X_2 + K_6 \cdot X_2 \cdot X_3; \\ \frac{dX_3}{dt} = K_3 \cdot X_1 + K_5 \cdot X_3 + K_6 \cdot X_3 \cdot X_2, \end{array} \right.$$

X_1, X_2, X_3 – концентрации промежуточных неустойчивых частиц $\dot{N}, \dot{OH}, N^+, N^-$.

Решение этой системы уравнений представляет собой осциллирующую функцию и что существенно амплитуда колебаний этой функции возрастает, что говорит о специфической самоорганизации процесса. Однако необходимо было исследовать устойчивость системы. В соответ-

ствии с ограничениями изложенными в [44], переписываем систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{dX_1}{dt} = K_1 \cdot X_1 + (K_4 - K_2) \cdot X_2 + (K_5 - K_3) \cdot X_3;$$

$$\frac{dX_2}{dt} = K_2 \cdot X_1 - (K_4 + K_6) \cdot X_2 \cdot X_3;$$

$$\frac{dX_3}{dt} = K_3 \cdot X_1 - K_5 \cdot X_3 \text{ или}$$

$$\frac{dX_1}{dt} - K_1 \cdot X_1 - (K_4 - K_2) \cdot X_2 - (K_5 - K_3) \cdot X_3 = 0;$$

$$\frac{dX_2}{dt} - K_2 \cdot X_1 + (K_4 + K_6) \cdot X_2 \cdot X_3 = 0;$$

$$\frac{dX_3}{dt} - K_3 \cdot X_1 + K_5 \cdot X_3 = 0.$$

Так как K_6 мала по сравнению с K_4 , то значением K_6 во втором уравнении можно пренебречь. Составляем определитель:

$$\begin{vmatrix} r - K_1 & K_2 - K_4 & K_3 - K_5 \\ -K_2 & K_4 + r & 0 \\ -K_3 & 0 & K_5 - r \end{vmatrix} = 0$$

Раскрываем определитель и получаем характеристическое уравнение, эквивалентное системе дифференциальных уравнений:

$$r^3 + (K_4 K_5 + 2K_2^2 - K_2 K_1 - K_1^2) r + K_2^2 K_1 - K_4 K_5 (K_1 + 2K_2) = 0$$

Если дискриминант уравнения больше нуля, то система приведенных дифференциальных уравнений, структура которой соответствует схеме, построенной на основе экспериментальных данных, имеет мнимые корни, а значит, периодическое решение.

$$D = \left(\frac{P}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2; \quad \left(\frac{q}{2}\right)^2 > 0, \text{ если } P > 0.$$

Находим P . Если $K_2 > K_1$ хотя бы на один порядок, то

$$P = K_4 K_5 + 2K_2^2 - K_2 K_1 - K_1^2 > 0 \text{ или}$$

$$2K_2^2 - K_1^2 > K_2 K_1 - K_4 K_5 \text{ если допустить, что } K^{\wedge} = 10^6. \text{ Тогда}$$

$$2(10^6)^2 - (10^5)^2 > 10^6 \cdot 10^5 - (10^5)^2 \rightarrow 2 \cdot 10^{12} - 10^{10} > 10^{11} \cdot 10^{10} \rightarrow$$

$$\rightarrow 10^{10}(2 \cdot 10^2 - 1) > 10^{10}(10 - 1) \rightarrow 2 \cdot 10^{10} - 1 > 9$$

что очевидно.

Решение характеристического уравнения в общем виде можно выразить по методу ДЖ. Кардано:

$$y_1 = U + V$$

$$y_2 = -\frac{U+V}{2} - \frac{U+V}{2} \cdot i\sqrt{3}$$

$$U = \sqrt[3]{-\frac{(q)}{2} + \sqrt{D}}$$

$$V = \sqrt[3]{-\frac{(q)}{2} - \sqrt{D}}$$

Подставив численные значения K_1, K_2, K_4, K_5 , найдем величины U и V .

$$1) q = K_2^2 K_1 - K_4 K_5 (K_1 + 2K_2) = 10^{12} \cdot 10^4 - 10^{10} (10^5 + 2 \cdot 10^6) = \\ = 10^7 - 10^{10} \cdot 10^5 (1 + 2 \cdot 10) = 10^{17} - 21 \cdot 10^{15} = 10^{15} (10^2 - 21) = 79 \cdot 10^{15};$$

$$2) P = K_4 K_5 + 2K_2^2 - K_2 K_1^2 = 10^{10} + 2 \cdot 10^{12} - 10^{11} - 10^{10} = 19 \cdot 10^{11};$$

$$3) T = \left(\frac{P}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2 = \left(\frac{19 \cdot 10^{11}}{3}\right)^3 + \left(\frac{79 \cdot 10^{15}}{2}\right)^2 \approx 216 \cdot 10^{33} + 40^2 \cdot 10^{30} \approx; \\ \approx 218 \cdot 10^{33};$$

$$4) U = \sqrt[3]{-40 \cdot 10^{15} + \sqrt[2]{218 \cdot 10^{33}}} \approx 10^5 \cdot \sqrt[3]{420} \approx 7,48 \cdot 10^5;$$

$$5) V = \sqrt[3]{-40 \cdot 10^{15} - \sqrt[2]{218 \cdot 10^{33}}} \approx 10^5 \cdot \sqrt[3]{-500} \approx -7,94 \cdot 10^5$$

$U > V$, поэтому $y_1 < 0$ – действительный корень $r < 0$

$$y_2 = \pm\infty + \beta\sqrt{3}i$$

$$y_3 = \pm\infty - \beta\sqrt{3}i$$

$$r_2 = +\infty + \beta\sqrt{3}i$$

$$r_3 = +\infty - \beta\sqrt{3}i$$

Таким образом, характеристическое уравнение системы дифференциальных уравнений имеет корни, содержащие мнимую часть, что является доказательством наличия колебаний в системе. Как показал Ляпунов между устойчивостью положения равновесия исходной нелинейной системы и значениями корней характеристического уравнения линеаризованной системы существует связь. Как видно, вещественная часть корней положительна. По Ляпунову это значит, что фазовые

траектории, отражающие изменения реакционного состава системы, представляют собой раскручивающиеся спирали.

Особая точка, представляющая собой положение равновесия, неустойчивый фокус. Это значит, что положение равновесия, соответствующее стационарному состоянию системы, неустойчиво. Можно считать, что система $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ неустойчива и удаляется от положения равновесия при достаточно малых возмущениях. На рис. 1.3 представлен фазовый портрет системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в окрестности неустойчивого фокуса [44].

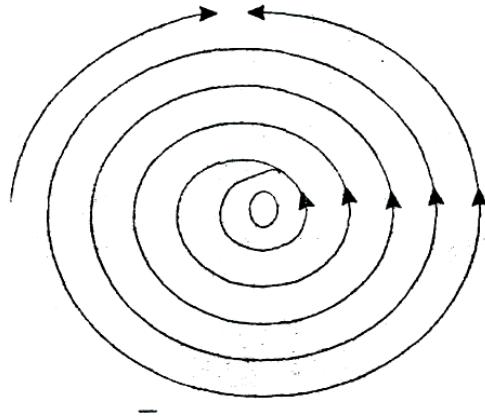


Рис. 1.3. Фазовый портрет системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Фазовый портрет позволяет судить о всей совокупности процессов, которые могут протекать в системе при всевозможных начальных условиях.

Константы скоростей реакций:

$$k_1=2 \cdot 10^5; k_2=10^6; k_3=10^6; k_4=10^5; k_5=10^5; k_6=10^{-2}$$

Исходные концентрации:

правые части СЛДУ:

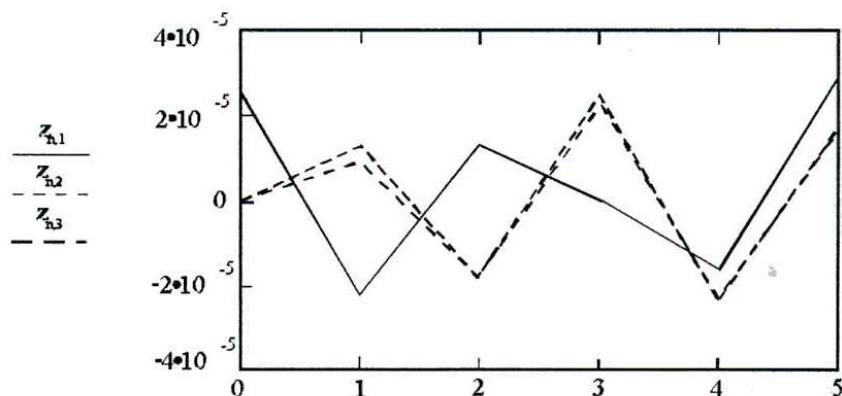
$$x = \begin{bmatrix} 0,000025 \\ 0,00 \\ 0,00 \end{bmatrix} \quad d(t, x) = \begin{bmatrix} k_1 \cdot x_0 + (k_4 - k_2) \cdot x_1 + (k_5 - k_3) \cdot x_2 \\ k_2 \cdot x_0 - (k_4 - k_2) \cdot x_1 \\ k_3 \cdot x_0 - k_5 \cdot x_2 \end{bmatrix}$$

$$j(t, d) = \begin{bmatrix} 0 & k_1 & k_4 - k_2 & k_5 - k_3 \\ 0 & k_2 & k_6 - k_4 & 0 \\ 0 & k_3 & 0 & -k_5 \end{bmatrix}$$

функции решения СЛДУ:

$$z = \text{Stiffb}(x, 0, 0.00001, 5, d, j) \quad n=0 \quad 5$$

искомые зависимости X1 X2 X3 от времени n (сутки) (Zn, 1; Zn, 2; Zn, 3)



фазовые траектории:

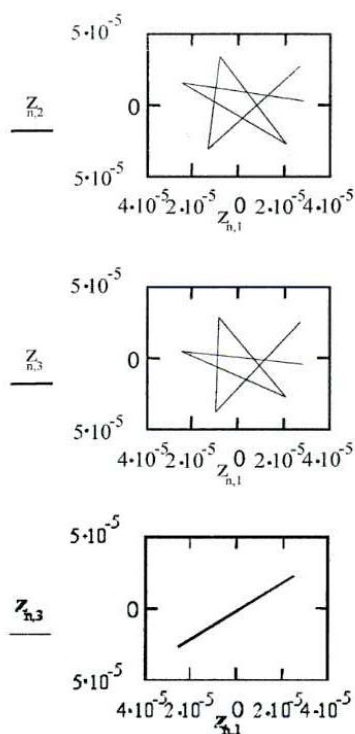


Рис. 1.4. Решение СЛДУ и фазовые траектории реакционного состава системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

1.4.4. Твердение бетона

1.4.4.1. Спинодальный распад твёрдых растворов в бетонной смеси

Твёрдые растворы – это промежуточные фазы переменного состава, обогащённые CaO и H_2O . Из твёрдых растворов CSH(B) , C-S-H(I) , C-S-H(II) выделяются фазы переменного состава – тобермориты ($4\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и другие фазы переменного состава. Первоначально образующийся твёрдый раствор неустойчив вследствие того, что изменяются условия твердения и происходят флуктуации состава

– случайные отклонения от среднего состава в некотором элементе объёма исходной гомогенной слабо закристаллизованной матрицы – твёрдого раствора. Из многочисленных случайных флуктуаций закрепляются и развиваются только такие, которые вызывают понижение свободной энергии системы. Если бесконечно малые по величине флуктуации состава понижают свободную энергию системы, то такая система является нестабильной и твёрдый раствор распадается. Если любые малые флуктуации состава сопровождаются понижением свободной энергии системы, то процесс распада протекает спонтанно. Фазовое превращение, протекающее с непрерывным уменьшением свободной энергии системы, называется спинодальным распадом. Зависимость свободной энергии от состава $\partial^2 G / \partial X^2 = 0$ при температуре T называется спинодальной кривой, в которой везде $\partial^2 G / \partial X^2 < 0$ и система является полностью нестабильной.

Спинодальный распад реализуется в форме малых по величине флуктуаций состава, которые имеют не узко локальное проявление, как в процессах зарождения зародыша и его роста, а захватывают одновременно большие объёмы скрытокристаллической системы и образуют плоские зоны значительной протяжённости. Концентрация изоморфного компонента изменяется вдоль определённых кристаллографических направлений периодически по синусоидальному закону. Знак второй производной $\partial^2 G / \partial X^2 = 0$ определяет и знак коэффициента диффузии D : $D \approx \partial^2 G / \partial X^2$. При $\partial^2 G / \partial X^2 = 0$, то есть в процессе распада путём зарождения и роста кристалла коэффициент диффузии D положителен, что означает нормальную диффузию, выравнивающую концентрационные различия в системе.

Внутри области, ограниченной спинодальной кривой, $\partial^2 G / \partial X^2 < 0$ и коэффициент диффузии отрицателен, что отвечает условию восходящей диффузии, усиливающей концентрационные различия в системе. Миграция одноимённых атомов осуществляется от зон с меньшей их концентрацией к зонам с большей концентрацией, приводя к образованию кластеров или сегрегацией атомов из смежных областей, которые в свою очередь постепенно обедняются атомами данного сорта. При этом внешние края обеднённой зоны испытывают действие градиента концентрации уже не только со стороны исходной сегрегации, а и с другой стороны и миграция атомов из обеднённой зоны идёт в двух противоположных направлениях. В результате по обе стороны обеднённой зоны образуются кластеры, что в целом приводит к спонтанному выделению очень узких зон, периодически распределённых в кристаллическом пространстве. В процессе спинодального распада состав кристаллов от точки к точке меняется постепенно; граница раздела между зонами носит диффузионный характер [44]. И твёрдые растворы CSH(B), C–S–H(I), C–S–H(II) и тобермориты, выделяющиеся из

этих растворов, имеет один тип кристаллической решётки, то есть кристаллографически близки. Это обеспечивает непрерывность и спонтанность спиноподального распада твёрдых растворов на фазы и когерентность последних друг с другом на протяжении процесса распада. Когерентное сопряжение продуктов распада означает, что плоскости кристаллической решётки не прерываются при периодическом изменении состава. Но межплоскостные расстояния неизбежно различаются для разных составов, что приводит к возникновению упругих деформаций в сопряжённых фазах [44]. Как показано в [44] основными чертами спиноподального распада являются:

- осуществляется под действием восходящей диффузии;
- характеризуется малыми по величине флуктуациями состава, периодически распределёнными в кристаллической структуре;
- состав фаз непрерывно меняется в процессе распада;
- обязательно условие когерентности выделенных фаз;
- граница раздела между зонами (ламелями) размыта, диффузна и малый градиент концентрации на границе раздела;
- характеризуется взаимной закономерной ориентацией и пространственной периодичностью фаз;
- завершается состоянием метастабильного равновесия.

После процессов схватывания и твердения структура бетона не приходит в состояние равновесия, она неравновесна, а потому по-прежнему реакционноспособна и подвержена химической коррозии.

Ранее нами показано, что формируется периодическая модулированная структура, в которой концентрация растворённого компонента (H_2O и CaO в SiO_2) изменяется вдоль определённых кристаллографических направлений, периодически по синусоидальному закону.

Кривая химической спиноподали отражает зависимость температуры спиноподального распада от состава и представляет собой совокупность точек, в которых вторая производная Гиббса G от состава X равна 0, то есть $\partial^2 G / \partial X^2 = 0$

$$\partial^2 G / \partial X^2 = 0.$$

В функциональном пространстве, ограниченном спиноподальной кривой

$$\partial^2 G / \partial X^2 < 0.$$

Положение когерентной спиноподали, рассчитанной с учётом упругих напряжений даётся выражением

$$\partial^2 G / \partial X^2 + 2\eta^2 Y = 0,$$

где η – относительное различие в периодах элементарных ячеек фаз распада; Y – фактор упругости, определяемый с помощью модуля Юнга E и коэффициента упругости Пуассона ν

$$Y = E / (1 - \nu).$$

Упругая энергия, генерируемая при спиноидальном распаде, является анизотропной, то есть зависит от кристаллографического направления. Например, в кубических кристаллах, этими направлениями являются направления $[100]$ и $[111]$, в тетрагональных – $[100]$.

Для низших сингоний (гидросиликаты кальция кристаллизуются в низшей орторомбической сингонии), направление распада задаётся в каждом отдельном случае условием минимума упругой энергии. Расчёты анизотропии упругой энергии сделаны для некоторых триклинных кристаллов полевых шпатов. Упругие напряжения на границах фаз возрастают по мере развития распада и увеличения различий в их составе, а, следовательно, и в параметрах элементарных ячеек. По достижении некоторого предела, после которого когерентное сопряжение становится невозможным, на месте единой модулированной структуры образуется закономерно ориентированное срастание фаз распада с чёткими границами и поверхностями раздела. В большинстве случаев спинодальный распад сменяется равновесным. В рудных минералах обнаружено большое число закономерных структур и текстур распада, так как нормальная диффузия, которая сменяет восходящую, оказывается очень малой, и распад будет зафиксирован в стадии спинодального распада, то есть в метастабильном состоянии, и кристаллы будут находиться в этом состоянии неограниченно долгое время [44]. Спинодальный распад обусловлен не только флуктуациями состава твёрдого раствора от среднего значения, но и имеющимися в нём нанообластями, обогащёнными той или иной примесью, растворённой в них. Поэтому фазовое превращение при кристаллизации в твёрдом неоднородном состоянии следует рассматривать не как вероятность образования зародышей критического размера, а как путь развития уже существующих в твёрдом растворе нанообластей или зон типа зон Гинье-Престона, имеющих размеры 5-10 нм. [44]. Возникновение таких зон в результате тепловых флуктуаций состава маловероятно. Причиной спинодального распада являются также дислокации. Согласно теории дислокаций около дислокаций возникают облака Коттрелла, представляющие собой скопления примесей атомов элементов практически всей периодической системы Д.И.Менделеева. Химическое взаимодействие между компонентами твёрдого раствора также вызывает спинодальный распад. Для протекания любого процесса требуется источник энергии, то есть энергия активации. Источником энергии является экзотермическая реакция взаимодействия молекул воды с адсорбционными центрами минералов портландцемента, приводящая к образованию промежуточных

активных частиц-радикалов \dot{N} и \dot{OH} . Образуется поток этих частиц, который далее взаимодействует с адсорбционными центрами минералов, делает их радикальными, снова взаимодействующими с молекулами воды. Так возникает обратная связь, поддерживающая неустойчивое активное состояние бетонной смеси. Структура бетона возникает из неустойчивости, практически без энергии активации. В наших работах [44] показано, что в системе $CaO - SiO_2 - H_2O$ наблюдаются автоколебания концентрации CaO , SiO_2 в жидкой фазе системы. Фазовый портрет системы – раскручивающаяся спираль с неустойчивым фокусом.

На рис. 1.5 и 1.6 представлены: кинетика сорбции катионов Ca^{2+} в присутствии $CaCl_2$ (500 мг/дм^3) при 20°C 7.1.2.2 – кинетика растворения SiO_2 в присутствии СП ЛСТ (20 мг/дм^3) при 20°C

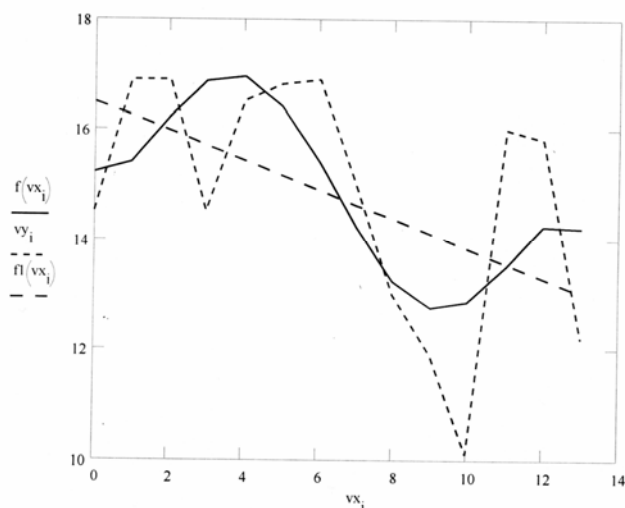


Рис.1.5. Кинетика сорбции катионов Ca^{2+} в присутствии $CaCl_2$ (500 мг/дм^3) при 20°C

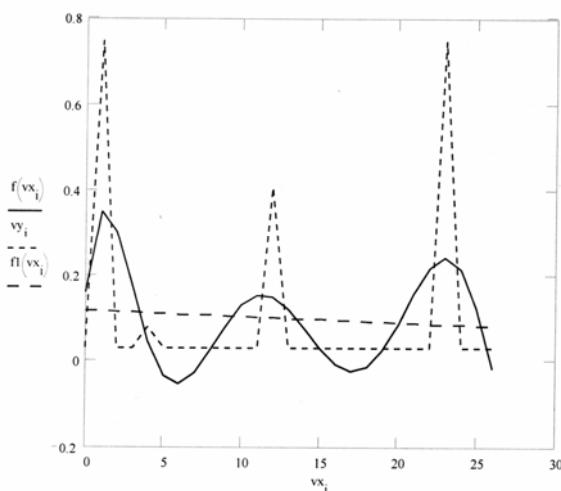


Рис. 1.6. Кинетика растворения SiO_2 в присутствии СП ЛСТ (20 мг/дм^3) при 20°C

Такие же колебания размеров наночастиц ГСК по семействам атомных плоскостей наблюдается в цементном камне на основе шлакового вяжущего с разными активаторами. Совместно с профессором ПГУАС Макридиным Н.И. была получена зависимость $L_d = f(d_{hke})$. Зависимость представляет собой полином третьей степени и показывает, что распределение наночастиц ГСК (L_d) периодическое. Это показано на рис. 1.7.

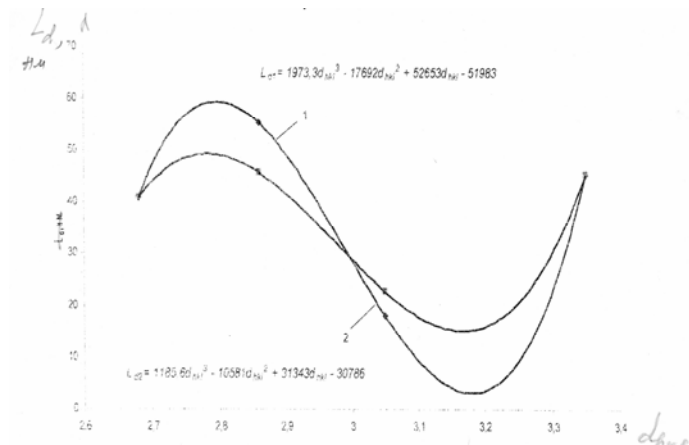


Рис. 1.7. Зависимость размеров наночастиц ГСК от межплоскостных расстояний d_{hkl}

Рост наночастиц в одних семействах атомных плоскостей происходит за счёт обеднения атомами Ca и молекулами воды других плоскостей и протекает диффузия « в гору» в двух направлениях. Структура бетона на наноуровне состоит из сжатых и растянутых зон, граница между которыми диффузная, размытая. Это подтверждает спинодальный распад твёрдых растворов минералов портландцемента под действием молекул воды. В результате спинодального распада формируется неравновесная активная структура. При введении воды в «сухую» дисперсную бетонную смесь развивается гетерогенный цепной радикальный процесс, приводящий к развитию неустойчивого состояния бетонной смеси к развитию флуктуаций состава и из флуктуаций возникают диссипативные структуры-гидросиликаты кальция. Энтропия при этом уменьшается. Уменьшается и внутренняя энергия системы, хотя в начале уменьшение незначительно, вследствие чего процесс твердения продолжается и после 28 суток.

С учётом всего изложенного можно считать, что бетон – это динамическая открытая система, образовавшаяся в результате самопроизвольно протекающей в бетонной смеси нанотехнологии. Нанотехнология состоит из следующих стадий:

1. Распад молекул H_2O на радикалы на адсорбционных центрах, парамагнитных центрах, дислокациях и других дефектах структуры частиц минералов цемента.

2. Формирование потока радикалов \dot{N} и \dot{OH} .
3. Взаимодействие потока радикалов с адсорбционными центрами и дефектами структуры частиц минералов.
4. Возникновение обратной связи или предельного цикла, приводящего к развитию гетерогенного цепного процесса и неустойчивости системы.
5. Спинодальный распад структуры твёрдых растворов минералов, приводящих к образованию наночастиц (L_d) гидросиликатов кальция, представляющих собой поливалентные радикалы.
6. Взаимодействие наночастиц ГСК с радикальными частицами минералов с образованием схватившейся структуры.
7. Продолжение процесса спинодального распада твёрдых растворов в структуре бетонной смеси.
8. Образование в твёрдых растворах метастабильных выделений, упрочняющих структуру бетона. До тех пор, пока протекают эти процессы структура бетона под действием нагрузки и изменившихся внешних условий может легко измениться и приспособиться к ним. Превращение метастабильной структуры бетона в равновесную есть начало постепенного разрушения бетона. Таким образом, бетон – это самоорганизующаяся динамическая система, сформировавшаяся в результате нанотехнологии. Источником энергии является экзотермическая реакция распада молекул воды на радикалы.

Производственная технология получения бетона должна способствовать более интенсивному протеканию нанотехнологии. С химической точки зрения минералы портландцемента представляют собой соли чрезвычайно слабых кислот и сильного основания $Ca(OH)_2$. Такие соли неустойчивы и подвергаются гидролизу, то есть разлагаются водой. На процессы схватывания и твердения накладываются такие технологические операции с бетонной смесью как удобоукладываемость, формуемость, вибрирование, перемешивание.

Эти процессы несовершенны, но механическая энергия этих процессов, превращаясь в химическую энергию взаимодействия минералов портландцемента с водой, в определённой степени ускоряют процессы схватывания и твердения.

Таким образом, бетон сложная динамическая система, состоящая из следующих компонентов: компактированного нанокристаллического цементного камня, заполнителя, наполнителя и воды. Наличие в нанокристаллической структуре цементного камня нанопор, пор, больших свободных объёмов изначально предопределено.

1.4.5. Химическая связь в бетонах

Физико-химическая природа бетона целиком определяется его химическим и кристаллическим строением. Под химическим строением подразумевают совокупность энергетических, геометрических и квантово-химических характеристик вещества: порядок, длина, энергия связи, распределение и пространственная направленность электронных облаков, эффективные заряды атомов. Но главной является природа химической связи. Характер химических связей между атомами, входящими в состав бетона определяет химическое и кристаллохимическое строение бетона. Бетон – твердое кристаллическое неорганическое вещество. Связь атомов в бетоне неоднородна. В бетоне наблюдаются все типы связей: ковалентно-ионная – Si–O; ионная – Ca–O; ковалентно-ионная – Fe³⁺–O; ионно-ковалентная Al–O; ионная Na–O; ионно-ковалентная Cz³⁺–O; ковалентная P–O; ковалентная B–O; ионная – R–O; ионно-ковалентная – Ti–O; ионная – Mg–O.

Ковалентно-ионные и ионно-ковалентные связи направлены в пространстве и деформируемы. Ионные связи не направлены в пространстве и ненасыщены, не деформируемы. Молекулы воды связаны с атомами кремния донорно-акцепторными связями, а с атомами кислорода – водородными. Связанные молекулы воды располагаются в тетраэдрических пустотах.

В результате процессов схватывания и твердения образуются твердые растворы CSH(B), C–S–H(I) и C–S–H(I) с областями гомогенности по CaO: 0,8-1,33; 0,8-1,5; 1,5-2,0.

Из твердого раствора выделяются нестехиометрические фазы-тобермориты – 5CaO·6SiO₂·9H₂O (1,4 нм); 5CaO·6SiO₂·SH₂O (1,13 нм); 5CaO·6SiO₂·(0–2)H₂O (0,93 нм) и другие фазы. При повышенных температурах, при автоклавной обработке также образуются нестехиометрические фазы: α-гидрат двухкальцевого силиката – C₂SH(A); у плохо закристаллизованного C₂SH(A) переменный состав – C_{1,8–2,4}·S·H_{1–1,25}; γ-гидрат C₂S–2CaO·SiO₂·(0,26–1)H₂O или C₂SH(C), в котором отношение CaO/SiO₂ может изменяться в пределах от 1,5 до 2,25; (1,5-2,25) CaO·SiO₂·(0,3–0,4)H₂O; (1,75-2,25) CaO·SiO₂·(0,3–0,4)H₂O. Гиллебрандит 2CaO·SiO₂·H₂O или C₂SH(B). Имеет переменный состав, выражаемый формулой: C_{1,75–2,4}SH_{1,1–1,5}. С гиллебрандитом сходен гидросиликат кальция состава: (1,8–2,4)CaO·SiO₂·(1–1,5)H₂O. Гиролит 8CaO·12SiO₂·9H₂O имеет нерациональное соотношение компонентов (1:1,5:0,9). Некойт

$3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ со структурной формулой $\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ также имеет нерациональный состав 1:0,5:0,3. Фошагит $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет структурную формулу: $\text{Ca}_4[\text{SiO}_3]_3 \cdot (\text{OH})_2$. Имеет и другие варианты нерационального состава: $5\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,6:1:1 или 1.5:1:1). Гидрат трехкальциевого силиката $6\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеет структурную формулу: $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$, включающую $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ксонотлит $6\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ со структурной формулой $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}] \cdot (\text{OH})_2$. Есть и другие варианты состава: Трускоттит – $6\text{CaO} \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Другие варианты состава: $3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Состав изменяется внутри области гомогенности: $\text{C}_2\text{SH} - \text{C}_6\text{S}_{10}\text{H}_3$.

У перечисленных гидросиликатов кальция наблюдаются довольно широкие области гомогенности, отражающие предельную растворимость CaO и воды в SiO_2 . Выделившиеся фазы гидросиликатов кальция имеют нерациональный нестехиометрический состав и по определению Сироты [122] являются фазами переменного состава, то есть бертоллидами. Признак переменности состава – это признак твердого раствора.

Обменное ковалентное взаимодействие всегда приводит к образованию соединения постоянного состава, то есть дальтонида в узком смысле слова. В структуре бетонов «чистая» ковалентная связь отсутствует. Все ковалентные связи разбавлены ионной связью, что и приводит к образованию бертоллидов и в узком смысле слова (фазы с нерациональным составом) и в широком смысле – (твердые растворы с широкими областями гомогенности).

Существуют три фактора, определяющие характер взаимодействия компонентов друг с другом:

1. Размерный фактор. Чем больше взаимодействующие атомы различаются по размерам, тем меньше вероятность образования ими нестехиометрического соединения. Разумеется размерность атомов – это фактор низшего порядка. Тем не менее, строение некоторых нестехиометрических соединений гидросиликатов кальция можно рассматривать с чисто геометрической точки зрения.

2. Сходство или различие структуры валентно-электронных орбиталей. Доказано, что при температуре, немного отличной от абсолютного нуля, существует определенная вероятность распада электронной пары, ответственной за ковалентную связь. Эта вероятность растёт пропорционально повышению температуры. Распад электронной пары приводит к металлизации связи.

Распаренные электроны обобществляются. Это предполагает образование в структуре бетона в виде микровключений электронных соеди-

нений, тип кристаллической решетки которых определяется не свойствами взаимодействующих атомов, а формальной электронной концентрацией, то есть отношением общего числа валентных электронов, соответствующих номеру группы периодической системы к числу взаимодействующих атомов в формульной единице. Размерный фактор при этом никакого значения не имеет. Второй фактор – это фактор среднего порядка.

3. Электрохимический фактор – это разность электроотрицательностей – фактор высшего порядка или химический фактор. Если разность электроотрицательностей между атомами двух элементов значительна, то они образуют химическое соединение по правилам валентности и его строение можно интерпретировать на основе ионной модели. Однако это должно быть индивидуальное соединение. В гидросиликатах кальция ионная связь CaO не является изолированной, одновременно атом кислорода связан ковалентно-ионной связью с атомом кремния. В структуре бетона отсутствуют чисто ионные, чисто ковалентные соединения, которые были бы не связанными между собой. В структуре бетона в большинстве случаев все три фактора проявляют себя одновременно и существование и ширина области гомогенности твердых растворов, образовавшихся в результате полухимического процесса, определяется совокупностью этих факторов. Нестехиометрия выделившихся фаз очень чувствительна к изменениям структуры и концентрации электронов. Структура бетона состоит не только из ионов, но и из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, способных к конденсации в более сложные радикалы, в зависимости от того, каково координационное число атомов кальция. Поведение атомов в кристалле представляет собой сложное явление. Атомы в кристаллах не являются свободными и их свойства в соединениях не являются аддитивными. В природных каменных и искусственных строительных материалах атомы неотделимы от понятия химической связи, вне которой они не существуют. Поскольку ковалентная связь в структуре бетона сильно разбавлена ионной, то атомы находятся в виде ионов, которые в зависимости от типа, числа и расположения окружающих ионов приобретают специфические особенности в каждом соединении. Модели атомных структур строятся с помощью координационных полиэдров-октаэдров, тетраэдров и других радикалов, которые являются спектроскопическими единицами. В центре каждого полиэдра располагается положительно заряженный ион кремния или металла и окружающие его отрицательно заряженные ионы-лиганды. В данном случае, это, прежде всего ионы кислорода. Лиганды создают электрическое поле, которое называется кристаллическим. Кристаллическое поле, создаваемое ионами расщепляет d - и f -орбитали атомов Ca, Si, Na, K, Fe, Mn, Cr и др.

Как показано в работах [4-17], у Ca координационное число принимает значения 6,7,8,9; у K – 7,8,9; Na – 7,8,9 и т.д. Эти расщепления малы, однако они четко устанавливаются по оптическим спектрам переходных металлов, спектрам ЭПР. Из всех параметров ЭПР параметры сверхтонкой структуры (СТС) обнаруживают отчетливую зависимость от состояния химической связи. Эта сверхтонкая структура наблюдается в спектре примесного иона Mn^{2+} . Состояние связи примесного иона Mn^{2+} и параметр его СТС зависят: а) от характера лигандных ионов, резко уменьшаясь при переходе от комплексов с *F* к комплексам с Cl, O, S, Se, Fe; б) от особенностей состояния связи замещаемого катиона. Большие значения СТС соответствуют большей ионности связи. Исследования СТС силикатов показали, что: а) в катионных полиэдрах Mg- и Ca-связи более ионные, чем в NaCl, но менее ионные, чем в NaF (степень ионности составляет 80-85%); б) состояние ионности связи в Ca – O₆, Ca – O₇, Ca – O₈ близки друг другу и более ионные, чем в Mg – O₆; в) связи Ca – O₆ и Mg – O₆ в силикатах более ионные, чем в CaO и MgO; г) в тетраэдрических катионных полиэдрах Li – O₄ и Al – O₄ состояния связи существенно ковалентные, наиболее ковалентные среди кислородных комплексов; д) из Na, K – O₉ многовершинников данные для силикатов показывают наибольшую степень ионности.

Таким образом, в структуре бетона преимущественной является ненасыщенная, не направленная в пространстве ионная связь. В структуре отсутствуют изолированные двухэлектронные ковалентные связи. Практически все электроны обобществлены и связь в бетоне – ионно-ковалентно-металлическая.

В соответствии с главным принципом квантовой химии о максимальном обобществлении валентных электронов, обобществленные электроны стабилизируют структуру бетона, насыщенную точечными, линейными, двумерными и трёхмерными дефектами и в связи с этим реакционноспособную. Поскольку химический и минералогический состав в бетоне неоднороден, то неоднородно и распределение электронной плотности, что является слабым звеном этой структуры. Молекулы воды связаны не только донорно-акцепторными связями с кремнийкислородными радикалами, но и водородными связями с другими группировками структуры, которые, суммируясь, вносят значительный вклад в упрочнение структуры.

В структуре бетона действуют и силы межмолекулярного взаимодействия на близких расстояниях, в пределах ближнего порядка.

В структуре бетона атомы оказывают друг на друга взаимное влияние, которое проявляет себя через упорядоченность структуры. Доказательством взаимного влияния являются данные ИК-спектроскопии гидросили-

катов кальция [57]. Смещение полос поглощения валентных колебаний связи Si–O, валентных колебаний молекул воды и гидроксильных групп вызвано влиянием окружающих атомов (их атомной массы и заряда ядра). Особенно чувствительны деформационные колебания к такому окружению [57]. В процессе схватывания и твердения протекают разные типы взаимодействий: полухимическое, в результате которого образуются твердые растворы, химическое, в результате – фазы переменного состава – нестехиометрические соединения, образуются водородные связи, при этом свойства каждого атома не сохраняются неизменными. Условия твердения изменяются, изменяется скорость, структура и каждый раз атомы структуры должны приходить в самосогласование с другими атомами структуры. С позиции теории самосогласующегося поля (ССП) вступление атомов в химическую связь – есть способ самосогласования свойств атомов в соединении.

Твердые растворы CSH(V), C–S–H(I), C–S–H(II) и валентноенасыщенные нестехиометрические фазы, выделившиеся из них, реакционноспособны и при изменении условий переходят в другие фазы. Эти фазы метастабильные. Бернал считал, что у обычно встречающихся метастабильных фаз пределы температур и состава, в которых они обладают видимой устойчивостью очень широки, и часто совпадают для двух или трех фаз [51-52]. Ассарсон считает, что фаза Z образуется как промежуточный продукт при последовательных превращениях:

Известь + кремнезёмный гель \rightarrow C–S–H(I) \rightarrow фаза Z \rightarrow гиролит [28].

Химическая связь в структуре бетона явление динамическое. Структуру бетона не следует рассматривать как статическое образование, существующее только в пространстве. С момента получения бетонной смеси в ней протекают динамические процессы схватывания и твердения, поэтому структуру бетона следует рассматривать не только в пространстве, но и во времени.

1.4.6. Механика разрушения бетона

Прочность – это способность бетона оказывать сопротивление процессу разрушения и необратимому изменению формы под действием внешних нагрузок. Прочность – это структурно-чувствительная характеристика бетона, что означает, что макроскопические интегральные физико-механические свойства многокомпонентного многофазного материала бетона не соответствуют усреднённым значениям данных, присущих микроскопическим элементам структуры. Существует много теорий в науке о прочности и разрушении цементных бетонов. Экспериментальные теории связывают момент разрушения с достижением некоторой величиной,

например прочностью, предельного значения, при этом физические причины разрушения не вскрываются. Обзор этих теорий дан в работе [29-32].

Физические теории в определённой степени позволяют глубже анализировать физическую сущность поведения материала под нагрузкой, при этом бетон или цементный камень представляются сплошной средой. Теории ограничиваются только определением напряжений, приводящих к образованию первых трещин [29-32].

Статистические теории исходят из того, что существует некоторая изотропная среда с отдельными дефектами структуры, распределение которых в ней происходит по статистическим законам и предопределяет действительную прочность бетона. Теории исходят из того, что прочность бетона и другого твердого тела определяется прочностью наиболее слабого звена [174, 175].

Исследованию природы прочности пористых дисперсных твердых тел, в частности цементного камня, посвящены работы академика Ребиндера и его школы. Обзор этих работ дан в [28].

Исследования последних лет по определению сопротивления цементных систем механическому разрушению привели к разработке методов механики разрушения – нового научного направления, включающего три раздела: а) механику деформируемого твёрдого тела; б) материаловедение; в) физику разрушения. Механика разрушения базируется на концепции Гриффина – Орована – Ирвина, дополненной Гордоном [29]. По мнению Надаи [30] для понимания сложного процесса разрушения необходимо тесное взаимодействие трёх главных направлений изучения разрушения: а) линейной механики разрушения Ирвина – Гриффитса; б) дислокационных представлений о повреждаемости и раннем разрушении; в) экспериментального изучения разрушения с помощью фрактографии и диаграмм разрушения.

Как указывают Надаи [30] и Скрамтаев существует только два пути, по которым могут разрушаться материалы: отрыв и сдвиг. Отрыв наблюдается при упругом состоянии материала, сдвиг – при пластичном.

Второй путь заключается в том, что любой процесс разрушения состоит из зарождения дефектов и их роста. Эти дефекты могут приводить к хрупкому и вязкому разрушению, усталости, разрушению в процессе ползучести, причём кинетика разрушения обуславливается только внутренней структурой цементного камня. Журков [31] и др. показали, что действующим фактором разрушения во многих случаях является не механическая сила, а тепловое движение атомов, порождающее энергетические флуктуации. Хаотические тепловые флуктуации представляют собой кратковременные повышения кинетической энергии атомов твердого тела, находящихся в тепловом движении. На каждый образующийся при разрыве радикал возникает 100-1000 разрывов – одна субмикротрещина размером не более 10-100 нм.

Гриффином был предложен анализ процесса разрушения бетона на атомно-молекулярном уровне [29]. По Гриффину, в любом материале, особенно в поверхностных слоях, имеются невидимые трещины различной ориентации, значительно превышающие по размеру межмолекулярные расстояния. Под действием приложенного напряжения на краях микро-трещин возникают перенапряжения, которые во много раз превосходят среднее напряжение в сечении образца. Если величина перенапряжения у вершины наиболее опасной трещины равна теоретической прочности, то происходит катастрофический рост трещины и материал разрушается. Приложенное напряжение при этом соответствует технической прочности. Гриффитс сформулировал два условия, при которых возможен рост трещин:

а) рост трещин должен быть энергетически выгодным процессом, то есть её распространение должно сопровождаться уменьшением внутренней энергии деформируемого твердого тела;

б) должен быть микромеханизм, с помощью которого может осуществляться преобразование энергии деформации в поверхностную энергию или энергию новых поверхностей.

Таким образом, микромеханизмом для хрупких материалов является концентрация напряжений в тупике трещины.

При этом причина появления микротрещин не выявляется. Микро-трещины возникают вследствие слияния нанотрещин, представляющих собой краевые дислокации. Дислокации накапливаются по границам зёрен. При слиянии ~100 дислокаций возникает микротрещина. Сливаясь, микро-трещины образуют макротрещины, которые, сливаясь, образуют магистральную трещину.

Таким образом, причиной появления в структуре трещин являются дислокации, которые накапливаются в структуре бетона при протекании в ней физических, физико-химических и химических процессов.

Дислокации обладают большим запасом энергии, накапливаясь по границам зёрен, они создают упругое поле напряжений, которое до определённого предельного значения плотности дислокаций упрочняет структуру. Предельным значением является плотность дислокаций, равная 10^{13} см. Дальнейшее повышение плотности дислокаций приводит к потере устойчивости структуры, вследствие внесения в неё слишком большого количества энергии, связанной с дислокациями, и тогда энергетически выгодным является процесс разрушения, приводящий к появлению новых поверхностей. При этом внутренняя энергия структуры уменьшается и превращается в поверхностную энергию новых поверхностей.

Понятие дислокаций и блоков мозаики было введено в строительное материаловедение В.Н. Вернигоровой и П.Р. Таубе [33]. Таким образом, источником трещин являются дислокации. Бетон – материал хрупкий, поэтому возникшие трещины имеют острые вершины, на которых проис-

ходит концентрация напряжений. Если трещина перерезала несколько межатомных связей, то приложенная сила как бы обходит трещину по самому её краю. В результате концентрации напряжений существенно возрастает нагрузка на атомную связь у самой вершины трещины. В таких условиях атомная связь становится перегруженной, не выдерживает напряжения и разрывается, что приводит к переагрузке следующей связи и т.д. Трещина является концентратором напряжения и поэтому служит инструментом, при помощи которого сравнительно небольшая внешняя нагрузка разрушает сильные ковалентно-ионные и ионные химические связи, приводя к полному разрушению образца материала на части.

В настоящее время проблема прочности неметаллов разрабатывается в основном в двух направлениях, которые исходят из неоднородности строения твердых тел. Первый подход – это подход механики разрушения. Цель подхода – изучение поведения конструкционных материалов с трещиной или системой трещин оправдан тем фактом, что дефекты типа пор, трещин различного происхождения, на краях которых под нагрузкой возникает концентрация напряжений, имеются практически в любом материале. Второй подход основан на учёте так называемой надмолекулярной структуры реальных твёрдых тел, то есть наличия в твердой фазе тела кристаллитов, различающихся атомным строением, степенью упорядоченности, ориентацией, размерами. Такая субмолекулярная гетерогенность может быть источником возникновения локальных напряжений.

В работе [25] сделана попытка выяснения природы и механизма собственных деформаций цементного камня, вызванных действием воды и, по мнению автора работы [25] это путь к сознательному управлению свойствами цементного камня.

Авторы работы [9-11] утверждают, что в С–S–Н цементного камня между слоями и между кристаллами в местах сращивания существуют связи $O-Ca-O$, и что катионы кальция, находящиеся как в межслоевых пространствах, так и на поверхности, являются главными центрами адсорбции для молекул воды. Такое утверждение вызывает большие сомнения вследствие того, что в С–S–Н чистой связи $O-Ca-O$ не существует, так как кальциевые полиэдры связаны с кремнийкислородными тетраэдрами в той или иной степени конденсации. Главной связью в С–S–Н является связь $Si-O-Ca$. Связь $Si-O$ ковалентно-ионная и смещена к атому кислорода, поэтому на атоме кремния концентрируется эффективный положительный заряд, который больше эффективного положительного заряда на атоме кальция. Главными центрами адсорбции в С–S–Н являются атомы кремния, а не кальция. На атомах кислорода концентрируется повышенный отрицательный заряд. С атомами кремния молекулы воды образуют донорно-акцепторные связи, а с атомами кислорода – водородные связи. Донорно-акцепторные связи увеличивают координационное число атома кремния, и структура расширяется,

водородные связи, наоборот, сжимают структуру. Как показано в ряде работ точное расположение ионов Ca^{2+} и молекул воды между слоями тоберморита 1.13 нм неизвестно.

Много исследований и работ посвящено механике разрушения, но большинство этих работ изучают процесс развития единичной элементарной трещины в материале, имеющем определённый набор физико-механических характеристик, при строго ограниченных параметрах внешнего воздействия. При этом представляется физическая модель трещины, математически описывается её состояние, прогнозируется ход и скорость дальнейшего развития трещины, которые описываются также математически.

Итогом является расчёт времени, по достижении которого трещина достигнет таких размеров, что материал-бетон и конструкция из него становятся непригодными к эксплуатации. Такая методика применима для исследования материалов, имеющих стабильную и регулярную структуру, в которой дефект является единичным уникальным явлением. К таким материалам относятся сталь, керамика, стекло, пластмассы. Структура бетона пронизана сетью микродефектов и микротрещин даже в ненагруженном состоянии. Выделить в такой структуре какую-то одну изолированную трещину и попытаться изучить её поведение при внешних условиях невозможно вследствие возмущающего воздействия с исследуемой трещиной, трещин, ориентированных по-разному и находящихся в состоянии развития.

Авторы работы [28-31] полагают, что к бетону применим свой подход, осуществляемый в двух вариантах:

а) моделирование взаимодействия между собой большого числа отдельных трещин, стохастически развивающихся;

б) интегрирование трещин, позволяющее значительно сократить их число, упростить физическую картину процесса трещинообразования и математический аппарат, его описывающий [28-31].

Другой особенностью структуры бетона является высокая степень его неоднородности, вызванная использованием в бетоне составляющих, имеющих резко различающиеся значения физико-механических свойств и наличием большого объёма как микродефектов (вакансий, примесей, дислокаций), так и технологических дефектов в виде пор, каверн и трещин.

Чтобы упростить физическую картину процесса разрушения бетона и математический аппарат для его описания, допускают, что включения неоднородностей и участки с различной плотностью распределения физико-механических параметров по объёму бетона распределены статистически устойчиво и однородно. Это допущение даёт возможность оперировать интегральными физико-механическими характеристиками бетона и интегральными напряжениями, возникающими в сечениях элементов бетона в условиях внешних воздействий [28-31].

1.5. Бетон – неоднородная коллоидно-химическая открытая система

Бетон – искусственный строительный конгломерат (ИСК) представляет собой систему из множества атомов (элементов), развивающегося во времени. Структура бетона чрезвычайно сложна, находится в непрерывном изменении (динамике) с момента приведения компонентов бетона в соприкосновение с водой и до момента потери эксплуатационных свойств структурой бетона.

Поскольку свойства бетона, его поведение определяются его структурой, то при каждой обнаруженной перестройке структуры необходимо искать изменение её динамики и, наоборот, за каждым замеченным изменением динамики следует искать преобразование структуры.

Как и любой природный объект, бетон обладает некоторым структурно-динамическим единством, при котором наблюдается соответствие между его строением и внутренним движением, с одной стороны, и внешними функциональными проявлениями – с другой. Вместе с тем, бетон находится в тесной связи с внешними условиями своего существования, зависит от них и оказывает на них своё воздействие. Изменение внешних условий влияет на внутреннюю динамику бетона, что влечет за собой перестройку его структуры. Структура бетона сформирована частицами разных размеров, начиная от ядер атомов, до частиц, размеры которых измеряются в нанометрах, до зёрен, имеющих размеры в микронах.

Это приводит нас, к идее о структурно-динамических уровнях в организации бетона, как вещества. Структурно-динамические уровни организации вещества обладают относительной самостоятельностью и замкнутостью. В бетоне наблюдается ступенчатый ряд структур возрастающей сложности. Структуры не представляют собой непрерывного ряда, а образуют прерывистую последовательность. Каждый тип структуры складывается из единиц определенных размеров, которые вместе составляют новую единицу на следующем уровне.

Между частицами различных уровней действуют силы, динамические связи нескольких типов:

а) ковалентные связи, действующие на расстоянии 0,1-0,2 нм и имеющие энергию 209-6270 кДж/моль. В структуре бетона ковалентная связь имеет степень ионности, равную ~63%;

б) ионные связи, радиус которых 0,2-0,3 нм, а энергия – 4857 кДж/моль (Са – О). В бетоне ненасыщенные, не направленные в пространстве, жёсткие, недеформируемые ионные связи являются главными. Эти же связи действуют и в литосфере;

в) водородные связи, действующие на расстоянии 0,24-0,32 нм, обладающие энергией ~62,7 кДж/моль.

В бетоне присутствует вода, которая образует водородные связи, как с атомами кислорода, так и другими электроотрицательными элементами структуры.

г) криогидратные силы. В данном случае речь идёт о связывании ионов или диполей слоем молекул воды, находящихся в фиксированном состоянии. Криогидратные силы действуют на расстоянии 0,2-0,3 нм, а их энергия составляет ~20,9 кДж/моль. В слоистой структуре тоберморитов вода связана со слоями посредством криогидратных сил. Криогидратные силы встречаются и в глинах (бентонитах);

д) силы дальнего действия – действуют на расстояниях 2,0-300 нм. С энергией 4,18 кДж/моль. С помощью этих сил образуются гели и коарцеваты.

С учетом всего сказанного можно установить следующую иерархию структурно-динамических уровней усложнения неорганической организации материи:

1. Бетон – искусственная горная порода (конгломерат);
2. Заполнитель;
3. Цементный камень;
4. Вода;
5. Добавки;
6. Минерал;
7. Химическое соединение;
8. Зёрна;
9. Наночастицы;
10. Кристаллическая решётка;
11. Элементарная ячейка;
12. Атомные плоскости и направления;
13. Дефекты структуры;
14. Атомы;
15. Атомные ядра.

Бетон – целостная динамическая система состоит из перечисленных ниже подсистем, каждая из которых представляет собой определённый структурно-динамический уровень. За поддержание определённого порядка агрегации частиц в структурно-динамическом уровне ответственны природа и характер действия динамических сил.

Имеется ещё одна сторона динамических отношений – речь идёт о формах передачи взаимодействия внутри системы и как распространяется влияние разных частей системы друг на друга, и по каким механизмам.

Внутри каждой иерархической подсистемы действуют определённые динамические силы, которые обеспечивают существование подсистемы и её связь с другими подсистемами.

Взаимодействие иерархических подсистем определяет интегральные технологические характеристики динамической системе бетону.

Каждый переход от одного структурно-динамического уровня к другому связан с качественным скачком, с изменением характера действующих сил.

Бетон как динамическая система в своём развитии проходит несколько стадий. Первой стадией является стадия неустойчивости вследствие протекания необратимой экзотермической реакции разложения молекул воды на радикалы, в результате чего в бетонной смеси возникает обратная связь, причиной которой является автокатализ. Наличие автокатализа и обратной связи свидетельствуют о специфической самоорганизации бетонной смеси. Неустойчивое состояние бетонной смеси и бетона подтверждается зависимостью их поведения, от граничных условий. Для бетона характерна зависимость от большого числа параметров: от температуры, давления, состояния («биографии»), концентрации и «ассортимента» дефектов минералов портландцемента, величины их удельной поверхности, гранулометрического состава, концентрации и химической природы примесей, величины водотвёрдого отношения др.

параметров. Активные частицы – радикалы \dot{H} и \dot{OH} создают в динамической системе – бетонной смеси поток энергии и массы. Общим свойством всех динамических систем является то, что они могут существовать за счёт процесса, связанного с рассеянием энергии [51,57]. Структура, возникающая из состояния неустойчивости, называется диссипативной. Следовательно, гидросиликаты кальция диссипативные новообразования. Второй стадией является стадия квазистационарного состояния, наступающая после потери подвижности бетонной смесью. Бетон – динамическая, неравновесная система. Это система, реагирующая даже на малое изменение какого-либо параметра. Постоянное образование и распад динамических структур позволяет системе в квазистационарном состоянии отображать в определённой степени в течение определённого времени каждого бетона воздействие агрессивных компонентов из окружающей среды. Ранее было показано, что в процессе синтеза изменяется соотношение $CaO:SiO_2:H_2O$ в гидросиликатах кальция. Это представлено на рис.1.8.

Динамика бетона как системы определяется числом стационарных состояний и зависимости их координат от параметров системы. При изменении координат квазистационарного состояния в фазовом пространстве системы изменяются величины, характеризующие её работу и различные показатели качества структуры гидросиликатов кальция. Зная зависимость квазистационарного состояния от параметров системы, можно выбрать оптимальный режим функционирования системы, заранее прогнозируя структуру ГСК с определенными технологическими свойствами. Главное динамическое свойство бетона как системы – это устойчивость или неустойчивость квазистационарного состояния. На

рис.1.9. представлено функциональное пространство состояний системы с добавками апротонных кислот.

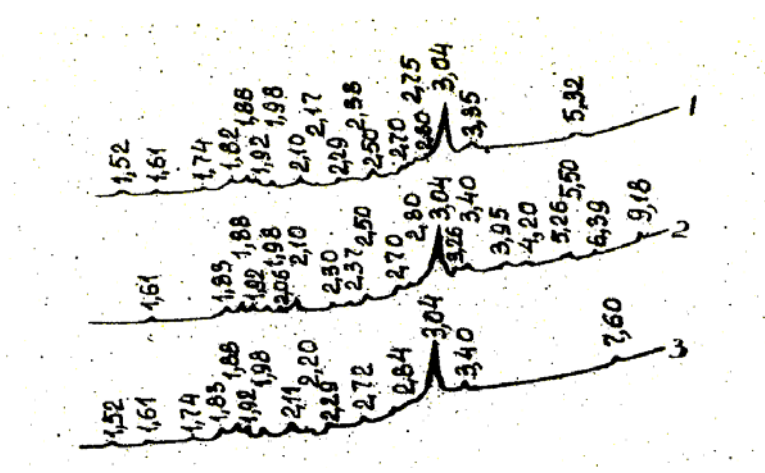


Рис.1.8. Рентгенограммы ГСК, полученных при 50°C с добавкой FeCl₃ (50 мг/дм³):
1 – через 5 минут; 2 – через 1 час; 3 – через 3 часа

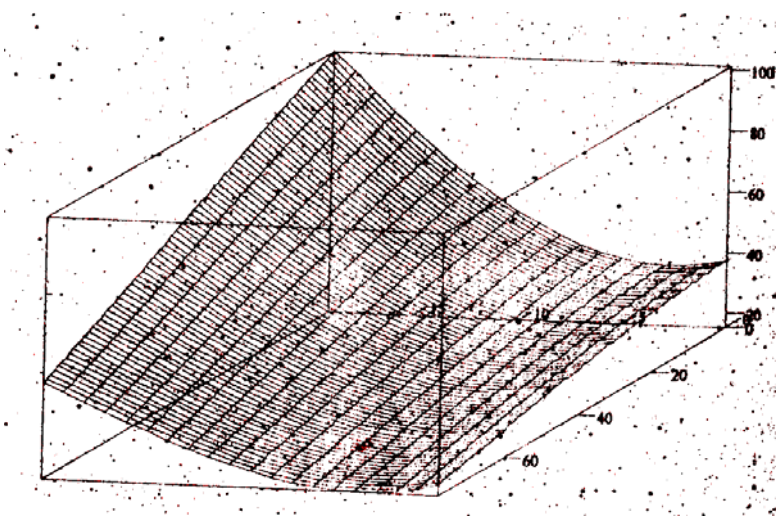


Рис. 1.9. Функциональное пространство состояний системы с добавками апротонных кислот

Из рис.1.9 видно, что функциональное пространство квазистационарных состояний системы с добавками АК представляет собой вогнутую поверхность и является устойчивым. Это значит, что с добавками АК после малых возмущений система начинает двигаться по раскручивающейся спирали до тех пор, пока не достигнет предельного цикла или первоначальной устойчивой фиксированной траектории [57].

На рис. 1.10 представлено функциональное пространство за квазистационарных состояний системы с добавками ПАВ и СП. Из рис.1.10 видно, что функциональное пространство квазистационарных состояний системы

с добавками ПАВ и СП представляет собой седло и является неустойчивым. С добавками ПАВ и СП даже после самого малого возмущения система начинает двигаться по новой траектории и остается на ней, не возвращаясь на прежнюю траекторию. Функциональное пространство динамической системы с добавками ПАВ и СП – бифункциональное, потому что для каждой самой малой области этого пространства при изменении того или иного параметра изменяется траектория движения реакционного состава. Рис.1.9 и 1.10 показывают, что главная система бетона $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ полистационарна, для неё характерна множественность квазистационарных состояний, которая обуславливается нелинейными связями с другими подсистемами, что и определяет её поведение. После изменений условий система переходит в новое квазистационарное состояние, и будет двигаться по новой траектории. Неустойчивость функционального пространства квазистационарных состояний бетона с добавками ПАВ и суперпластификаторов СП объясняется слабой совместимостью молекул органического происхождения, имеющих замкнутый автономный характер, обусловленный чисто ковалентными связями, с ГСК и другими компонентами бетона, имеющими незамкнутый открытый характер. Гидросиликаты кальция не являются молекулярными структурами, представляющими собой замкнутые группировки атомов. В структуре ГСК нет активных групп, которые в химических превращениях обладали бы относительной самостоятельностью. СК – это бертоллиды, состоящие из кальциевых полиэдров и приспособившимися к ним тетраэдрам $[\text{SiO}_4^{4-}]$ в той или иной степени конденсации, являющимися элементами структуры немолекулярного типа.

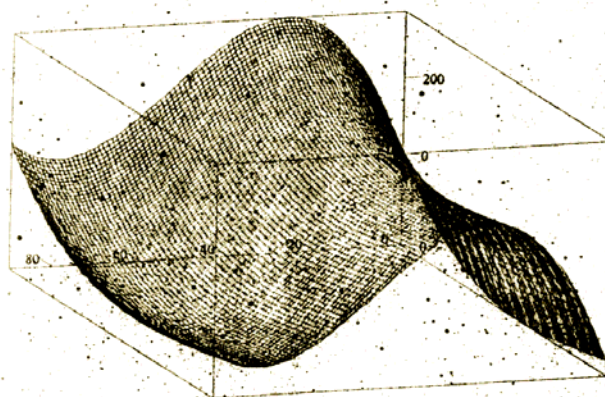


Рис.1.10. Функциональное пространство квазистационарных состояний системы с добавками ПАВ и СП

Вода является неотъемлемой частью структуры ГСК. Структура ГСК представляет собой открытую незамкнутую трёхмерную систему бесконечно повторяющихся индивидуальных структурных единиц. Структура ГСК совершенно безразлична к процессу дробления: возникающие фрагменты структуры идентичны друг другу.

Химическая индивидуальность при этом сохраняется. Известно, что химическая связь в ГСК ионно-ковалентная, с большой степенью ионности. Такая связь имеет открытый, незамкнутый способ действия, допускающий бесконечное накопление частиц ГСК. Как диссипативная структура ГСК могут эволюционировать в направлении простого накопления и повторения в массе вещества структурно-химических единиц, характерных для системы. В зависимости от условий ГСК могут либо усложняться, либо упрощаться. ГСК сочетают в себе свойства всех компонентов и совмещают в себе функции и реагентов и катализаторов. В бетонах и в известково-кремнеземистых вяжущих ГСК имеют размеры наночастиц, поэтому являются поливалентными радикалами, имеющими открытый незамкнутый характер, обладающими самой большой реакционной способностью и связывают в монолит все атомные группировки структуры. В композиционном материале – бетоне ГСК это, прежде всего реагенты. Имея открытый незамкнутый характер ионной структуры, ГСК обуславливают открытый агрессивной окружающей среде характер бетону как динамической системе. ГСК обладают и каталитическими свойствами. Они ускоряют реакцию диссоциации воды, при этом не разрушаясь. ГСК применяются и в качестве наполнителей [32, 57]. Гидросиликаты магния используются как катализаторы. Наши исследования показали, что введенные в цементное тесто ГСК, катализируют процессы схватывания и твердения, изменяют фазовый состав и повышают прочность [32, 57].

Связующие свойства ГСК в сильной степени зависят от наличия в их структуре таких примесей, которые взаимодействуют с ними, как с радикалами и при В/Ц-отношении, равном 0,5-0,8 в состоянии неустойчивости, ГСК выступают как реагенты. Статистически равноценные наночастицы ГСК взаимодействуют и между собой и с другими фрагментами структуры, образуя прочный монолит.

На основании вышеизложенного, можно утверждать, что бетонная смесь или бетон является неоднородной, открытой динамической, самоорганизующейся, диссипативной системой III ранга [20,31,6]. Она образована потоками массы и энергии. Состояние такой сложной динамической системы может быть описано термодинамикой необратимых процессов. В процессе схватывания и твердения происходит уменьшение энтропии бетонной смеси за счёт рассеяния энергии в окружающую среду, вследствие чего уменьшается и энергия динамической системы-бетона. Условием устойчивости этой системы является минимальное

значение производства энтропии по времени. Система, достигшая такого состояния, будет находиться в устойчивом квазистационарном состоянии. Однако неплотная структура бетона нарушает это состояние вследствие взаимодействия её с компонентами окружающей среды и бетон как динамическая структура переходит в новое квазистационарное состояние. Когда система находится в квазистационарном состоянии, то в ней наблюдается точная согласованность скоростей стадий процесса и константы этих скоростей формируют химический код. Протекающие в динамической системе – бетоне процессы нелинейны, отклонение от равновесия превышает критическое значение; микроскопические процессы протекают в системе кооперативно (согласованно).

Уравнением открытой динамической системы, как считает Берталанфи является уравнение вида:

$$dX_i / d\tau = T_i + P_i (i = 1, 2, 3, \dots, n),$$

где X_i – определенная характеристика i -го элемента системы, в нашем случае концентрация радикалов на поверхности частиц портландцемента в бетонной смеси; $dX_i / d\tau$ – изменение этой концентрации во времени; T_i – функция, описывающая скорость переноса энергии, в нашем случае это перенос энергии экзотермической реакции разложения воды на другие, энергетически сопряжённые с ней процессы; P_i – функция появления элементов в определённой точке системы, в нашем случае появление радикалов на кислотных и основных центрах поверхности частиц портландцемента.

Уравнение имеет 3 вида решения:

- а) когда X_i неограниченно возрастает;
- б) когда достигается не зависящее от времени квазистационарное состояние;
- в) когда происходят периодические автоколебания.

Когда достигается квазистационарное состояние, уравнение имеет вид: $T_i + P_i = O(\tau \neq 0)$. Тогда $X_i = X_{i1}(x, y, z) + X_{i2}(x, y, z)$. Хотя бетон – неорганическая динамическая система, в ней наблюдаются определённые признаки эволюции. Система эволюционирует в направлении к более высокоорганизованной структуре – ГСК.

Изложенные в предыдущих главах физико-химические представления о природе сырьевых материалов и структур бетона (железобетона) позволяют утверждать, что бетон – это динамическая реакционноспособная открытая для агрессивных агентов окружающей среды система, вследствие чего долговечность бетона составляет около 100 лет. Природные горные породы сформировались в течение нескольких миллионов лет, очень медленно, практически обратимо, имеют очень плотную структуру и более прочную химическую связь. Бетон – искусственная горная порода,

сформировавшаяся в чрезвычайно короткое время, в течение 28 суток набирается марочная прочность и бетон готов к эксплуатации. Бетон – пористая структура, поэтому разрушение этой структуры predetermined и начинается сразу же после нагружения бетонного сооружения и соприкосновения его с агрессивными агентами.

Бетон – уникальный конструкционный материал, поскольку его структура и свойства формируются непосредственно в самой конструкции или изделии, поэтому проконтролировать его качественные и количественные показатели качества, можно только получив готовую конструкцию или изделие. Эти особенности бетонов позволяют лишь с определённой долей вероятности утверждать, что будет получен бетон именно с теми свойствами, которые от него ожидают. Прогнозировать свойства бетонов и их долговечность чрезвычайно трудно. Трудность прогнозирования заключается в том, что физико-химические и физико-механические свойства составляющих компонентов бетонов неоднородны, связь между ними в структуре разнообразна и различна по форме. Это затрудняет прогнозирование интегральных физико-механических показателей качества бетонов и их поведения при различных видах внешнего воздействия.

Способность бетонов какое-то время противостоять силовым, влажностным, температурным, температурно-влажностным, химическим, радиационным, электромагнитным, биологическим внешним воздействиям определяет его долговечность. Бетон – не долговечный материал и его необходимо защищать от внешних агрессивных воздействий.

По природе последствий внешние воздействия делятся на обратимые и необратимые. Как правило, обратимыми являются физические воздействия, не приводящие к разрыву ионных и ковалентно-ионных химических связей в структуре бетона. При физическом воздействии в значительных пределах изменяются такие деформативные характеристики, как модули упругости и сдвига и коэффициент Пуассона. После прекращения механического воздействия бетон обладает такими же свойствами, как и до начала воздействия. Обратимым воздействием является температурное и изменение влажности внешней среды. Химические и физико-химические воздействия являются необратимыми. Эти воздействия связаны с развитием в структуре бетона и других строительных материалах физико-химических и химических процессов, приводящих к необратимым изменениям свойств последних, что отражается на значениях интегральных физико-механических характеристиках. После прекращения необратимых воздействий физико-механические характеристики не изменяются и не возвращаются к прежним значениям. По термофлуктуационной теории Журкова процесс разрушения твёрдого тела протекает всегда. К тому же формирование структуры ГСК протекает гетерогенно, с пространственными ограничениями, приводящими к возникновению и накоплению дислокаций по границам зёрен. Обладая большим запасом энергии

дислокации, вызывают появление нанотрещин. При приложении внешнего механического воздействия нанотрещины увеличиваются в размерах. Это так называемый первый этап подготовки к разрушению. Он оказывает определяющее влияние на ход процесса разрушения материала во времени. Этот этап наиболее длителен по времени. В период его действия происходят необратимые процессы роста микротрещин, возникающих при слиянии нанотрещин. На этом этапе намечается ход и направление магистральных трещин и определяется скорость процесса разрушения бетона. Именно этот этап является критерием долговечности бетона. Этап заканчивается интенсивным ростом макротрещин и их слиянием в магистральные трещины. Разрушение собственно бетона является хрупким, вследствие чего кратковременным, а иногда и мгновенным. Чем длительнее этап накопления микротрещин, тем больше долговечность бетона. Химическая коррозия также приводит к появлению трещин в бетоне.

Параметры структуры бетона, отвечающие за его стойкость при определённом виде внешнего агрессивного воздействия, определяются в процессе исследования физической картины разрушения или химического взаимодействия компонентов агрессивной среды с компонентами бетона. Чем точнее описываются физические и химические процессы разрушения, тем полнее набор параметров структуры и тем полнее информация о требуемых количественных значениях этих параметров [7, 40, 34].

Динамика бетона определяется множественностью связей между подсистемами и определяется большим количеством связанных между собой факторов. Не существует математической модели, с помощью которой можно описать какую-то одну зависимость, изолируя её от других. В отличие от высокоорганизованных динамических живых систем, бетон обладает способностью к самоорганизации низкого уровня на основе автокатализа, возникающего в процессе гидратации минералов. Бетон – многомерное фазовое функциональное пространство, состоящее из множества связанных трёхмерных фазовых пространств. Исследовать такую систему возможно только с использованием современных компьютерных технологий.

1.6. Бетон – нанокomпозиционный материал

В работах [18, 36] что частицы гидросиликатов кальция L_d имеют наноразмеры в интервале от 5 до 100 нм. В таких ГСК поверхность преобладает над объемом. Поверхность наночастиц радикальная. Наночастицы ГСК имеют плоскую форму, в виде тонких пленок. Японские ученые Мацуяма Хироёси, Мацуи Кунио и Сизиму Тадаси получили тоберморит в виде тонкой пленки. Такой тоберморит обладает плотностью, равной от 0,14 до 1,0 г/см³ и высокой прочностью.

Плоский характер наночастиц ГСК подтверждается экспериментально. На рис. 1.11 представлено распределение L_d в структуре ГСК без добавок при 30°C.

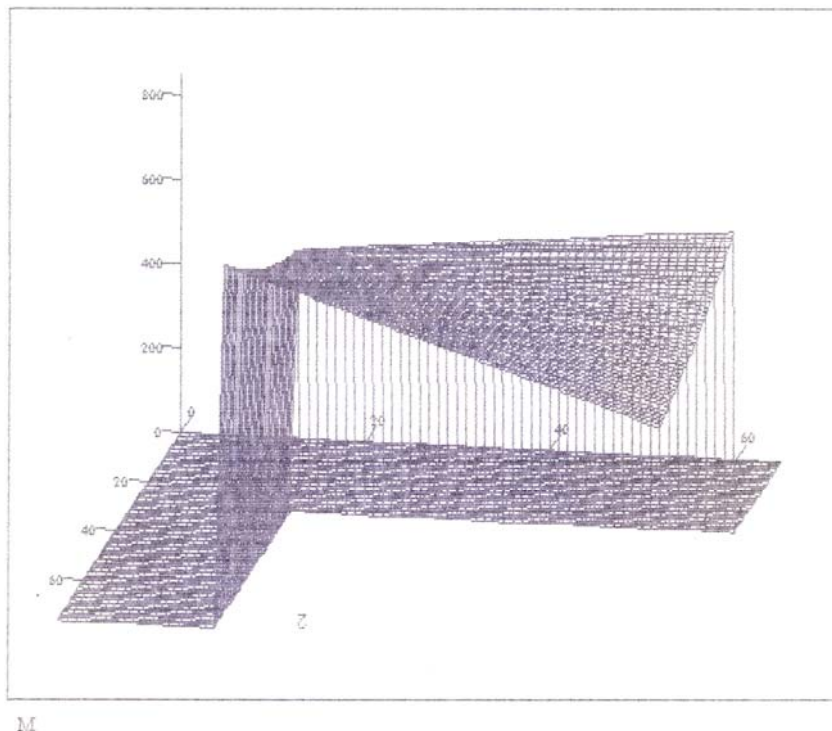


Рис. 1.11. Распределение L_d в структуре ГСК без добавок при 30°C.

Из рис.1.11 следует, что частицы ГСК имеют форму ламели. Радикальные ламели ГСК обладают максимально возможной реакционной способностью, поэтому они взаимодействуют с любыми компонентами бетонной смеси, с крупными частицами заполнителя, со стальной арматурой, и другими гидратными новообразованиями, добавками, примесями, связывая их в прочный монолит. Это единственный способ уменьшить до минимума свободную поверхностную энергию наноразмерных ГСК и бетона.

Бетонная смесь, как дисперсная система, состоит из нескольких подсистем, имеющих разную степень дисперсности. Такими подсистемами являются: грубодисперсная система «заполнитель-вода»; подсистема со средней степенью дисперсности – «песок-вода» и высокодисперсная подсистема «минералы портландцемента – вода». В первых двух подсистемах вода взаимодействует с поверхностными атомами частиц заполнителя и песка; в третьей подсистеме минералы портландцемента вступают в химическую реакцию с водой, при этом одновременно происходит диспергирование частиц минералов портландцемента и частиц новообразований – гидросиликатов кальция и других гидратированных соединений. Во много крат увеличивается поверхность частиц новообразований

и возрастает свободная поверхностная энергия, приводящая к неустойчивости бетонной смеси. Поскольку частицы гидросиликатов кальция имеют наноразмеры, то возникает размерный эффект. В разных наносистемах этот эффект проявляется по-разному. В металлических наносистемах эффект проявляется в повышении химической активности частиц, возникают каталитические эффекты, понижаются температуры плавления и т.д. В бетонной смеси в процессе гидратации формируется наносистема $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, в которой поверхность частиц преобладает над их объемом. Поэтому именно эта система обеспечивает процесс схватывания бетонной смеси. Следовательно, схватывание бетонной смеси есть химический эффект наноразмерных ГСК, обусловленный размерным эффектом ГСК.

Согласно номенклатуре продукции наноиндустрии, подлежащей сертификации в Системе добровольной сертификации продукции наноиндустрии «Наносертифика» наноматериал, состоящий из двух или большего числа фаз, в котором хотя бы одна из фаз имеет средний размер кристаллитов (зерен) в нанодиапазоне, является нанокпозиционным материалом (нанокпозицитом) [46]. Следовательно, бетон на основе связующего – ГСК, является нанокпозицитом.

1.7. Прочность и долговечность бетонов

Бетон и железобетон композиционный строительный материал, обладающий способностью оказывать сопротивление статистическим и динамическим нагрузками разных видов и не разрушаться из-за возникающих при этом напряжений. В понятие «прочность» входит и способность бетона оказывать сопротивление воздействию агрессивных сред. Создание композиционного материала с той или иной прочностью возможно только на основе понимания и раскрытия закономерностей процессов в них, протекающих, закономерностей взаимодействия ИСК-бетонов с окружающей средой. Эти процессы зависят от качества используемого цемента, которое многообразно, от условий приготовления и использования цемента. Величина прочности цемента и скорость ее нарастания в течение 28 суток зависит от активности и минералогического состава цемента, В/Ц-отношения, используемых химических добавок, особенностей построения и взаимного расположения минералов, количества гипса, гранулометрии цемента, удельной поверхности, свежести поверхности его зерен, степени агрегирования частиц, наличия в цементе определенного количества тонкомолотых минеральных добавок, как вступающих в химическое взаимодействие с минералами, так и не реагирующих с ними, качества перемешивания бетонной смеси, приводящего к однородному и неоднородному распределению воды, частиц запол-

нителя и минералов цемента в объеме бетонной смеси. Взаимодействие молекул воды с минералами цемента приводит к образованию гидросиликатных фаз с разной степенью обогащения СаО и Н₂О и с разной степенью конденсации кремнекислородных тетраэдров. Именно эти процессы обуславливают прочность бетонов.

С физико-химической точки зрения прочность такой сложной структуры как ИСК-бетон зависит от многих факторов, главными из которых являются:

1. Пористость структуры, причем это должны быть нанопоры. Поры в твердых телах делятся на макропоры с радиусом более 1000-2000 Ангстрем (100200 нм), переходные или мезопоры с радиусом 15-1000 Ангстрем и микропоры со средним радиусом менее 15 Ангстрем. Роль узких и широких пор различна. В нанопорах вода не замерзает. Нанопоры образуются тогда, когда концентрация взаимодействующих между собой радикальных центров на поверхности частиц вяжущего велика. В широкие поры легко проникает вода и движется внутри пористой структуры бетона и бетон расширяется. При уменьшении влажности воздуха, вода начинает двигаться по порам, выходя из них, и бетон сжимается. Эти расширения и сжатия малы, но даже малые изменения объема могут привести к разрушению бетона. Поэтому только широкие поры ответственны за те разрушения бетона, которые вызываются увеличением объема при превращении жидкой воды в лед.

2. Наличие в структуре линейных дефектов – дислокаций, которые понижают прочность бетона. При приложении нагрузки бетону скольжение атомных плоскостей начинается на дислокациях.

1.8. Условия и пути интенсификации химико-технологических массообменных процессов в высококонцентрированных дисперсных системах

Основное требование, предъявляемое к самым разнообразным дисперсным материалам, заключается в повышении их структурно-механических характеристик и, в первую очередь, стабильности и длительной прочности. Прочность реальных дисперсных материалов на несколько порядков меньше прочности бездефектных твердых тел. Причиной огромного разрыва между свойствами этих материалов является несовершенство технологических процессов получения дисперсных материалов. Несовершенство технологии является причиной появления в структуре дисперсных материалов опасных дефектов и макронеоднородностей – источников их разрушения.

Однородность, плотность, реологические свойства, скорость и полнота фазовых и химических превращений в дисперсных системах, качество

получающихся дисперсных материалов, степень их дефектности, стабильность структуры, длительная прочность в первую очередь определяются эффективностью массопереноса дисперсных фаз под действием внешних сил на начальных стадиях технологического процесса. Роль гетерогенных процессов массопереноса при смешении, транспортировании, уплотнении, процессов, сопровождающихся изменением объема и формы системы, очень велика.

Основной задачей интенсификации химико-технологических процессов в дисперсных системах является:

а) достижение предельной однородности распределения дисперсных фаз в высококонцентрированных системах с одновременным увеличением эффективной поверхности раздела между фазами и устранением диффузионных ограничений с целью интенсификации химических и фазовых превращений;

б) интенсификация массообменных процессов, предусматривающая более эффективное использование подводимой к системе механической энергии.

Осуществление массообменных процессов в высококонцентрированных дисперсных системах при воздействии внешних сил возможно только при непрерывном разрушении структуры. Предельное разрушение структуры – основное условие интенсификации массообменных процессов, обеспечивающих максимальную однородность распределения фаз и максимально активную поверхность раздела между фазами. Степень разрушения структуры характеризуется структурной вязкостью. Структурную вязкость следует рассматривать как критерий эффективности воздействий на дисперсные системы в процессах массообмена. Предельное разрушение, определяемое наименьшим значением структурной вязкости, является оптимальным уровнем этих воздействий.

Разрушение структуры приводит к появлению частиц настолько малых по размеру, что силы сцепления между частицами становятся соизмеримыми с их массой, и эти частицы в поле действия силы тяжести проявляют склонность к самопроизвольному агрегированию. Увеличение концентрации таких частиц дисперсной фазы резко интенсифицирует этот процесс. Агрегирование частиц мешает предельному разрушению структуры и массообменным процессам. С позиции физической химии поверхностных явлений управление свойствами высококонцентрированных дисперсных систем с твердыми фазами и массообменными химико-технологическими процессами должно быть основано на сочетании двух факторов:

а) предельное ослабление прочности сцепления в контактах между частицами блокированием поверхностных сил. Это достигается изменением физико-химической природы поверхности частиц введением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Молекулы ПАВ адсорбируются

на наиболее энергетически и химически активных адсорбционных центрах поверхности частиц дисперсной фазы и ослабляют прочность каждого контакта до наименьших по величине сил Ван-дер-Ваальса;

б) применение таких механических воздействий, которые непрерывно или периодически изменяли бы объем и форму структур и создавали условия для достижения предельного уровня разрушения структуры в микро- и макрообъемах системы и поддерживали бы этот уровень в течение времени, необходимого для формирования максимально однородной структуры и протекания химико-технологических процессов.

Универсальной формой механических воздействий на дисперсные системы является вибрация. Многочисленные исследования показывают, что вибрацию можно использовать при транспортировании, агрегировании, уплотнении и формировании дисперсных структур, при тонком измельчении, диспергировании твердых тел. Вибрационные и пульсационные механические воздействия используются для ускорения химических реакций в гомогенных и гетерогенных системах, в процессах растворения и сушки.

Особенность вибрации как химического воздействия заключается в возможности передачи большого импульса энергии дисперсной системе при малой амплитуде ее смещения за период колебаний. Параметры вибрации - частоту и амплитуду, можно регулировать в широких пределах, что позволяет распространить действие вибрации, как на значительные объемы дисперсной системы, так и на тончайшие слои в несколько микрон, соприкасающиеся с поверхностью, генерирующей механические колебания.

Наиболее чувствительными к вибрационным воздействиям являются реологические (структурно-механические) свойства дисперсных систем. В зависимости от интенсивности этих воздействий, при изменении скорости деформации, вязкость, упругость и релаксационные характеристики могут изменяться в миллионы раз. Следовательно, методы, основанные на изучении реологических свойств дисперсных систем в условиях вибрационных воздействий, являются главным инструментом, позволяющим определять оптимальные параметры этих воздействий в условиях осуществления массообменных процессов.

Оптимальное сочетание вибрационных и физико-химических воздействий на дисперсные системы должно соответствовать двум условиям:

$$а) \eta_p = \eta_v < \eta_0,$$

$$б) \eta_p = \eta_v = \eta_m,$$

где η_p – эффективная вязкость дисперсной системы; η_v – вязкость системы при вибрации; η_0 – наибольшая вязкость практически неразрушенной структуры; η_m – наименьшая вязкость практически разрушенной структуры (в паузах).

Условие а) определяет параметры механических воздействий, необходимые для изменения формы, объема структуры или их сочетания. Условие б) определяет параметры воздействия, необходимого для предельного разрушения структуры. Совместное действие вибрации и ПАВ проявляется в снижении интенсивности колебаний, тем больше, чем выше степень разрушения структуры. Относительное снижение интенсивности вибрации в присутствии ПАВ может достигать 500-600 раз.

Таким образом, параметры массообменных процессов в дисперсных системах могут быть определены в результате изучения кинетики изменения реологических свойств этих систем в динамических условиях, при оптимальном сочетании вибрационного воздействия и добавок ПАВ, что должно соответствовать достижению $\eta_p < \eta_o$ и $\eta_v = \eta_m$ при уровне затрат энергии $W \rightarrow W_{\min}$.

Необходимо также изучать кинетику изменения однородности распределения компонентов системы, так как микро- и макрооднородность распределения дисперсных фаз является основной характеристикой дисперсных структур и дисперсных материалов [47].

Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ БЕТОНОВ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ

2.1. Особенности структуры цементного камня и бетона

Долговечность бетонных и железобетонных изделий и конструкций зависит в значительной степени от их структуры, которая формируется в процессе твердения [50, 53, 54]. Структура цементного камня и бетона определяется соотношением твёрдой и жидкой фаз в цементном тесте и бетонной смеси (В/Ц-отношением), качеством и гранулометрическим составом заполнителей, тонкостью помола и видом цемента, характером контактной зоны. Направленно формируя ту или иную структуру, можно в широких пределах изменять свойства бетонов и повышать их долговечность. Главная особенность структуры цементных бетонов заключается в высокой степени ее неоднородности. Различное количественное содержание компонентов бетона с разнообразными химическими, физико-химическими и физико-механическими свойствами, наличие пор и микротрещин являются основной причиной неоднородности структуры. Цементный бетон – это многоструктурное твёрдое тело. Отдельные исследователи выделяют в бетонах три типа структуры: микроструктуру – структуру цементного камня; мезоструктуру – структуру цементно-песчаного раствора; макроструктуру – структуру бетона как систему из заполнителя и цементно-песчаного раствора. Академиком П.А. Ребиндером показано [28], что в свою очередь микроструктура цементных бетонов может быть трех типов: коагуляционная, конденсационная и кристаллизационная. Коагуляционная структура наблюдается в свежезатворенном цементном тесте. Конденсационная структура формируется за счёт слабых молекулярных сил типа Ван-дер-Ваальса. В процессе твердения эта структура постепенно переходит в кристаллизационную. Компоненты этой структуры связаны между собой химическими ковалентными, ионно-ковалентными и ионными связями. Именно эти химические связи и обеспечивают долговечность цементным бетонам.

Строение и взаимосвязь структурных элементов, размеры и характер пор и капилляров, соотношения между фазовыми составляющими зависят от минералогического состава цемента, количества воды затворения, технологии укладки, времени и режима твердения и других факторов. Цементный камень является капиллярно-пористым телом и представляет собой трёхфазную гетерогенную систему, состоящую из твёрдой, жидкой и газообразной фаз.

Твёрдая фаза цементного камня формируется из продуктов гидратации минералов и оставшихся непрогидратированными зёрен исходного цемента (клинкерный фонд). Цементный камень – система нестабильная. В ней постоянно протекают химические, физико-химические превращения,

приводящие к формированию структуры, а также такие физические процессы, как седиментация и другие сложные процессы. Новообразования в цементном камне представлены волокнистой гелеобразной фазой, близкой по структуре и составу к тобермориту – CSH(B), CSH(I) (основная масса), кристаллической фазой, состоящей из очень тонких пластинок (около 1 мкм в поперечнике) гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гексагональных пластинок четырёхкальциевого гидроалюмината, игольчатых и нитеобразных кристаллов этtringита. По данным Грудемо и других [23, 25, 39, 40, 41, 44, 48, 49] волокна тоберморитоподобных гидросиликатов кальция адсорбируются на поверхности пластинчатых гидроалюминатных фаз и определяют структуру цементного камня. Гидратные новообразования цементного камня представляют собой частицы коллоидных размеров, длина которых составляет 50 нм, ширина – до 10 нм, а толщина – 3...4 ячейки их кристаллической решётки. Степень закристаллизованности тоберморитоподобных гидросиликатов кальция переменна и зависит от большого числа технологических факторов, вследствие этого микроструктура цементного камня может сильно видоизменяться. Большое многообразие микроструктур различных видов цементного камня приводит к единственному общему свойству всех цементов – огромной удельной поверхности, достигающей $500...700 \text{ м}^2/\text{см}^3$ ($\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$). Удельная поверхность цементного камня определяет прочностные и другие важные его свойства. Связь между частицами компонентов цементного камня разнообразна: от ковалентной до слабой молекулярной типа Ван-дер-Ваальса. Частицы тоберморитоподобных гидросиликатов кальция связаны ковалентными связями. Именно они придают цементному камню упругие свойства.

Гидратированные алюминатные составляющие, заполняющие отдельные объёмы пространства геля, также препятствуют хрупкому разрушению структуры бетона. Адсорбционные связи гидратированных алюминатных фаз между собой и тоберморитоподобными гидросиликатами кальция легко разрываются и затем вновь образуются, придавая, тем самым, ползучесть бетону.

Исследованиями академика П.А. Ребиндера установлено [28], что «гели» кремниевой кислоты, как и гидросиликатов кальция, не тиксотропны и при разрушении проявляют свойства упруго-хрупких тел. Отсутствие явления тиксотропии у гидросиликатов кальция подтверждает их кристаллический характер даже в момент их образования. Исследованиями В.Н. Вернигоровой показано, что уже через 5 минут от начала синтеза новообразования, полученные в системе « $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ », дают отчетливые рентгенограммы CSH(B), CSH(I) и других гидросиликатов кальция [57]. Гидросиликаты кальция различного переменного состава представляют собой соли слабой поликремниевой кислоты и более сильного основания $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Константа диссоциации H_4SiO_4 $K_{д,1} = 1,3 \cdot 10^{-11}$.

Константа диссоциации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $K_{д,2} = 4 \cdot 10^{-2}$. В гидросиликатах кальция вода выравнивает силу поликремниевых кислот и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поэтому гидросиликаты кальция гидролизу не подвергаются и являются малорастворимыми в воде. Гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция образованы ещё более слабыми кислотами H_3AlO_3 и H_3FeO_3 и сильным основанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Например, $K_{д,1}$ для $\text{Al}(\text{OH})_3$ равно $4,1 \cdot 10^{-13}$. Это означает, что гидроалюминаты кальция являются неустойчивыми соединениями и как соли чрезвычайно слабой алюминиевой кислоты способны к обратной реакции – гидролизу, который может быть инициирован избыточным содержанием воды, примесями, обладающими каталитическими свойствами, механическим воздействием. Именно поэтому гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция как бы обладают свойствами вязких тел и при разрушении или деформации структуры способны её восстанавливать.

Высокая активность трёхкальциевого алюмината $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ объясняется тетраэдрической координацией катионов алюминия, а неустойчивость его обусловлена наличием в сырьевой шихте фторида кальция CaF_2 , кремнефторида натрия Na_2SiF_6 , сульфата кальция CaSO_4 . Доказано, что в щелочном растворе существуют только комплексные ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Основные минералы портландцементного клинкера алит и белит представляют собой твёрдые растворы. Так, электронный микроанализ позволил установить следующий состав белита – $\text{Ca}_{87}\text{MgAlFe}(\text{Na}_{1/2}, \text{K}_{1/2})(\text{Al}_3\text{Si}_{42}\text{O}_{180})$. Миджлей обнаружил в составе белита следующие элементы: Fe, Al, K, Mg, P, Cr, Ti и следы Co и S. Среднее содержание примесных элементов составляет (мол. %): $\text{Na}_2\text{O} - 0,008$; $\text{K}_2\text{O} - 0,008$; $\text{MgO} - 0,01$; $\text{TiO}_2 - 0,002$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,026$.

Алит представляет собой твёрдый раствор трёхкальциевого силиката $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ с MgO и Al_2O_3 . Методом электронного зонда был установлен состав алита: $\text{Ca}_{106}\text{Mg}_2(\text{Na}_{1/4}\text{K}_{1/4}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_{36}(\text{Al}_2\text{Si}_{34}\text{O}_{44})$. Содержание примесей в алите составляет (мас. %): $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,6 \dots 1,1$; $\text{MgO} - 1,2 \dots 2,4$. Кроме этих примесей в алите обнаружены твёрдые растворы Na, K, Mn, Ti, P и Sr.

Наличие большого количества примесей в белите и алите делает структуру этих минералов дефектной, неустойчивой и химически активной. В процессе гидратации происходит гидролиз этих минералов и в результате сложных химических и физико-химических превращений образуются новообразования – соединения переменного состава – гидросиликаты кальция. Имеющиеся в клинкере примеси внедряются в тетраэдрические и октаэдрические пустоты структуры гидросиликатов кальция, гидроалюминатов и гидроалюмоферритов кальция. Примеси – это подвижная, активная часть структуры цементного камня. Химическая коррозия цементного камня и бетона начинается с момента взаимодействия именно примесей с водой, располагающейся в порах цементного камня (поровая вода). Диффузия в твёрдом теле протекает медленно.

Однако имеющиеся в структуре цементного камня дефекты облегчают процесс диффузии. В работе [57] рассчитана величина блоков мозаики L_d и плотность дислокаций ρ в структуре модифицированных гидросиликатов кальция, полученных в системе «CaO–SiO₂–H₂O». Плотность дислокаций зависит от природы и концентрации добавки, а также от температуры. Плотность дислокаций изменяется в пределах $10^{10} \dots 10^{12} \text{ см}^{-1}$, причём с добавками апротонных кислот она больше, чем с добавками поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Скопление дислокаций вызывает возникновение зародышей трещин. Бетонная конструкция в процессе эксплуатации находится под механическим напряжением, которое смещает атомы из равновесных положений в кристаллической решётке и увеличивает их энергию. Если атомы попадают на линию дислокаций, то энергия их увеличивается приблизительно на 42 кДж/моль по сравнению с энергией находящихся в равновесии атомов. Перемещение атомов по дислокациям облегчается и наблюдается пластическое деформирование бетона.

После совмещения портландцемента с водой образуются частицы новообразований неправильной формы, которые в начале имеют размер 7...8 нм. Химическое взаимодействие этих частиц происходит не по всей поверхности, а только локально – в местах скопления свободных радикалов. Поэтому в цементном камне появляются поры и зазоры между частицами. В начальный момент схватывания количество пор составляет около 28%, а их средний размер колеблется от 1 до 4 нм, что почти в пять раз превышает диаметр молекулы воды.

Цементный камень – полидисперсный поликристаллический материал. Кристаллиты камня по размерам поперечника L делятся на четыре группы: 1) $L = 10^4$ нм; 2) $L = 10^2$ нм; 3) $L = 3$ нм; 4) $L < 3$ нм. Новообразования первой группы фактически являются монокристаллами; новообразования более мелкой второй группы являются оптимальными по размерам и чётко детектируются на рентгенограммах; новообразования третьей группы на рентгенограммах дают уширенные линии; новообразования четвертой самой высокодисперсной группы с размерами кристаллов менее 3 нм дают дифракционные максимумы, сливающиеся с фоном. Именно четвертую самую высокодисперсную группу кристаллитов, образующихся в начале процесса схватывания, принято условно называть «гелем». Цементный гель – это один из важнейших компонентов цементного камня. Другим компонентом является «свободное» пространство, первоначально заполненное водой. Это так называемые пустоты. В общем случае Пауэрс порами считает промежутки, которые могут быть заполнены водой, способной испаряться при постоянной низкой внешней влажности и при данной температуре. Изменение условий влажного и температурного режимов хранения цементного камня вызывает соответствующее изменение кажущегося отношения V_T/V_n (здесь V_T – объём твёрдой фазы;

$V_{п}$ – объём пор). Если цементное тесто хорошо уплотнено, а воздушная пористость составляет не более 1...2%, то поры в твердеющем цементном камне образуются вследствие испарения воды. Кроме пор геля в цементном камне можно выделить ещё две группы пор: капиллярные и контракционные. Капиллярные поры образуются в результате испарения воды, которая удерживается в цементном камне силами капиллярного давления. По данным Н.А. Мощанского эти поры имеют размеры, в тысячи раз превышающие размеры пор геля: от 1 до 50 мкм. Капиллярные поры обеспечивают поглощение и миграцию воды. Вода в этих порах замерзает, начиная с -6°C , а в порах геля она замерзает при температуре -40°C и даже при -78°C . Капиллярные поры – основной дефект структуры плотно уложенного бетона. Контракционные поры образуются за счёт уменьшения абсолютного объёма смеси «цемент – вода» при их химическом взаимодействии. Контракционные поры по размерам занимают промежуточное положение. Содержащаяся в порах вода вызывает набухание, поэтому количество жидкости, которое может поместиться в промежуточном пространстве, частично зависит и от величины набухания.

Свойства цементного геля и степень его «разбавления» капиллярными пустотами, а также поведение воды в порах геля и в капиллярах определяют важнейшие показатели качества цементного камня и бетона: прочность, деформативность, проницаемость для молекул воды, газов, солей, содержащихся в агрессивной окружающей среде, и долговечность. Очень важную работу по исследованию структурной пористости цементного камня проделал П.П. Ступаченко. Он оценивает пористость цементного камня по радиусам. Микропорами он считает поры с радиусом 2,5...5 нм (поры геля); переходные поры – это поры с радиусом от 2,5...5 до 50...100 нм. Эти поры представляют собой основную часть капиллярной пористости. Макропоры – это поры с радиусом более 50...100 нм. Поры с радиусом более 10000 нм, то есть более 10 мкм, уже не являются порами, а представляют собой пустоты и неровности структуры, так как в них поверхность мениска воды практически плоская. Под радиусом поры понимается не истинный радиус, а усреднённый, эффективный радиус. По данным П.П. Ступаченко в цементном камне максимум пористости приходится на микро- и переходные поры с радиусом до 100 нм.

Условия и сроки твердения существенно влияют на суммарную пористость. Так, при твердении во влажных условиях в течение полугода по сравнению с твердением в течение 28 суток суммарная пористость цементного камня с $V/C=0,25$ уменьшается на 35%, макропористость – на 42%, микропереходная пористость – на 65%. Это указывает на необходимость длительного выдерживания во влажных условиях бетонов всех видов, за счёт чего значительно повышается их водонепроницаемость и морозостойкость. Значительное уплотнение цементного камня и раствора при длительном влажном твердении происходит за счёт заполнения объёма

капилляров плотными гелеподобными фазами. Твердение цементных материалов на воздухе также сопровождается значительными структурными изменениями. Испытания показали, что в возрасте 28 суток при малоизменившейся суммарной пористости у цементного камня с $V/C=0,25$ увеличилась на 18% макропористость, а объём микропереходных пор уменьшился на 50%. Значительное уменьшение микропереходной пористости связано с физическими процессами испарения воды, располагающейся в порах геля и капиллярах, а увеличение макропористости – с контракцией цементного камня.

Попеременное замораживание и оттаивание цементного камня и бетона вызывает микронарушения поровой структуры. После 50 циклов замораживания и оттаивания у раствора с $V/C=0,5$ увеличилась суммарная макропористость и уменьшилась микропереходная пористость. Увеличение объёма крупных пор и уменьшение микропор объясняется расклинивающим действием на микроструктуру цементного камня воды, отжимаемой твердеющей фазой льда в микрокапилляры и поры, что приводит к микронарушениям структуры и некоторому снижению прочности. Тепловлажностная обработка также изменяет структуру цементного камня. При пропаривании цементного теста нормальной плотности суммарная пористость увеличивается на 2,8%, объём переходных и макропор возрастает на 6,4%, а объём микропор и мельчайших переходных пор уменьшается на 44%. Таким образом, пропаривание не только увеличивает общую пористость, но и смещает баланс порового пространства цементного камня в область макропор. Это приводит к снижению непроницаемости и морозостойкости. Изменение структуры особенно чётко проявляется у пропаренных бетонов. При $V/C=0,5$ и $0,6$ суммарная пористость растворной части бетона увеличивается на 4,3...5,7%, микропористость уменьшилась незначительно, но переходная макропористость возрастает в 1,5...2 раза. Это объясняется преобразованием большого объёма мельчайших переходных пор и капилляров с радиусом 20...50 нм в более крупные переходные поры и капилляры. Увеличение объёма пор при пропаривании цементного камня, растворов и бетонов и образование макропор объясняется меньшей степенью гидратации цемента, а следовательно, меньшим количеством образующихся гелеподобных масс. Автоклавное запаривание цементных растворов и бетонов также приводит к изменению структурной пористости цементного камня по сравнению с цементным камнем обычного влажного твердения. Суммарная пористость автоклавных цементных растворов выше, чем у подобных по составу образцов, твердеющих в обычных влажностных условиях. При повышении температуры и давления автоклавной обработки значительно изменяется величина общей пористости. При давлении пара, равном 12...16 атм, пористость уменьшается, а затем намного увеличивается. Максимум пористости всех образцов автоклавного и обычного твердения лежит в

пределах 40...80 нм, то есть максимум приходится на поры геля и мельчайшие капилляры цементирующей массы и межкристаллических сrostков. Условия автоклавного твердения способствуют появлению второго максимума пористости в пределах 1...2 мкм, то есть в зоне макропор, доступных для фильтрации воды и других жидкостей. Абсолютный объём таких пор у автоклавных бетонов выше, чем у бетона, твердеющего длительное время во влажных условиях. При В/Ц=0,5 наблюдаются ещё большие структурные изменения. Вместе с ростом максимума в области мелких переходных пор у цементного камня из портланд- и пуццоланового цемента появляется второй максимум, также значительный по величине. У пуццоланового цемента этот максимум полностью входит в зону пор диаметром более 1 мкм, то есть в зону возможной фильтрации воды, и объём такой пористости значителен. У тампонажного цемента второй максимум пористости не появляется из-за повышенного содержания гипса. Исследованиями многих ученых установлено, что у алитового цемента больше всего крупных переходных пор и макропор радиусом более 100 нм. Сульфатостойкий цемент занимает промежуточное положение. При введении воздухововлекающих добавок не образуются совершенно замкнутые поры. Поры размером более 1...2 мкм положительно влияют на морозостойкость. При добавлении ГКЖ-10 структурная пористость цементного камня изменяется незначительно.

В цементном камне 80...90% объёма пор приходится на микропоры с размерами менее 0,1 мкм, то есть 100 нм. В растворах и бетонах удельное количество микропор возрастает. Изменение В/Ц-отношения или соотношения цемента и заполнителя изменяет общую пористость. Однако эти структурные преобразования происходят только у пор с размером 10 мкм. Поры меньших размеров почти во всех случаях занимают одинаковые объёмы, независимо от различия в составах. Грудено установил, что даже большие изменения в минералогическом составе цемента не приводят к существенным изменениям в микроструктуре цементного камня. Пауэрсом установлено, что химический состав цемента не оказывает значительного влияния на удельную поверхность новообразований цементного камня. Стольников показал, что размеры пор в цементном камне зависят от тонкости помола. При увеличении тонкости помола цемента резко уменьшаются размеры пор. По данным О.П. Мчедлова-Петросяна и других [4] структура цементного камня без добавок в возрасте до 10 дней характеризуется тремя максимумами распределения пор по размерам: $10^{-6} > r > 10^{-7}$ м, $10^{-7} > r > (2...4) \cdot 10^{-9}$ м и $r = (2...4) \cdot 10^{-9}$ м, а в более поздние сроки – двумя максимумами: $10^{-6} > r > 10^{-7}$ м и $r = (2...4) \cdot 10^{-9}$ см. Область микропор $10^{-7} > r > (2...4) \cdot 10^{-9}$ м в поздние сроки твердения отсутствует или очень незначительна. По пористости бетона нельзя судить о его проницаемости. Для бетонов с сообщающимися порами и капиллярами переменного сечения проницаемость определяется наименьшим

диаметром каналов. Размеры сквозных пор, капилляров и щелей, которые могут образовываться в бетоне, составляют от $5 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ м. Поскольку размеры пор в бетоне в основном менее $1 \cdot 10^{-4}$ м, то проницаемость плотного бетона будет характеризоваться только двумя механизмами переноса газа через тело бетона: вязкостным (пуазейлевским) потоком в ламинарном и турбулентном режимах и молекулярным (кнудсеновским) потоком. При нормальном атмосферном давлении, когда молекулы газа имеют свободный пробег порядка 10^{-5} см, вязкостный и молекулярный потоки могут различаться в зависимости от размера радиусов капилляров, то есть при $r \gg 10^{-7}$ м течение газа является вязкостным, а при $r \ll 10^{-7}$ м – молекулярным. Диффузионная проницаемость характерна только для бетонов, поры которых заполнены жидкостью или полимерным веществом. Диффузия описывается законом Фика.

При воздействии на бетон и железобетон агрессивных агентов необходимо наряду с общей величиной открытой пористости знать объём пор, по которым движутся эти вещества. Объём открытых пор, по которым может двигаться жидкость или газ, называется проницаемой или эффективной пористостью $\Pi_{\text{эф}}$. Отношение эффективной к общей пористости $\Pi_{\text{об}}$ называется фактором лабиринта:

$$\Phi_{\text{л}} = \frac{\Pi_{\text{эф}}}{\Pi_{\text{об}}}.$$

Зная величину фактора лабиринта $\Phi_{\text{л}}$, можно определить фактор структуры K :

$$K = \frac{\Phi_{\text{л}}(1 - \Pi_{\text{об}})}{1 - \Phi_{\text{л}}}.$$

2.2. Особенности структуры растворов

В бетонах различают в их макро- и мезоструктурах различные формы цементации. При базальной цементации зерна щебня не образуют взаимных контактов, и свойства бетонов преимущественно определяются свойствами раствора, зёрна щебня при этом не повышают прочность структуры бетона, а, наоборот, действуют как концентраторы напряжений и снижают её. Для поровой цементации характерно более полное насыщение бетона зёрнами щебня. В данном случае щебень в структуре бетона образует плотный каркас, в котором отдельные зёрна щебня склеены в монолит сравнительно тонкой прослойкой раствора и способны воспринимать значительные усилия. При дальнейшем увеличении количества щебня в бетоне с поровой цементацией наблюдается переход к

структуре с контактной цементацией, характерной для крупнопористых бетонов. Для дорожных и гидротехнических бетонов с точки зрения прочности и долговечности целесообразной является структура с поровой цементацией. Песок с цементным тестом формирует мезоструктуру бетона: на формирование мезоструктуры оказывают влияние количество песка и бетонной смеси, гранулометрический состав песка, форма поверхности. Оптимальное количество песка при определённом расходе воды и цемента должно обеспечить максимальную подвижность бетонной смеси. С этой целью определяют оптимальную толщину растворной плёнки или коэффициент раздвижки зёрен α , а затем вычисляют расход щебня и раствора на 1 м³ бетона. Для каждой конкретной технологии приготовления и уплотнения смесей, включающей вибрационное и принудительное перемешивание, виброуплотнение с пригрузом, следует подбирать оптимальные по крупности пески. При выборе мелкого заполнителя необходимо уделять особое внимание различным примесям в них, которые влияют на формирование мезоструктуры. Особенно вредными являются пылеватоглинистые частицы, так как они способствуют формированию коагуляционной структуры и увеличению числа дефектов в ней. Поэтому следует отдавать предпочтение чистым и мелкозернистым пескам.

Важными показателями, определяющими структуру и технологические свойства бетонов, являются удобоукладываемость бетонных смесей и их способность не расслаиваться, которая определяется интенсивностью седиментационных процессов.

В свою очередь седиментационные процессы обусловлены различием в средних плотностях компонентов бетона.

В бетонной смеси в первую очередь осаждаются зёрна крупного заполнителя, образующие каркас системы, затем – зёрна песка и частицы цемента. При таком стеснённом осаждении происходит самоуплотнение бетона и отжатие воды. Часть воды при своем движении у поверхностей заполнителя образует сеть сообщающихся открытых капиллярных ходов, а другая часть воды скапливается под нижними поверхностями заполнителей, образует прослойки, которые в последующем становятся участками ослабленного контакта заполнителей с цементным камнем. Система капилляров в зоне контакта – основной путь проникновения воды в бетон. Именно в этой зоне образуются основные очаги разрушения бетона агрессивными водами при всех видах агрессивного воздействия. Результатом седиментационных процессов является появление капиллярных ходов, размеры которых составляют 50...100 и более мкм, что значительно больше размеров капилляров в цементном камне, возникающих в процессе гидратации (1...10 мкм). Необходимо уменьшать скорость седиментации, которая зависит от вида цемента, его минералогического состава, тонкости помола, весовой влажности. На ранних стадиях седиментационное

расслоение можно устранить путём увеличения интенсивности тиксотропного структурообразования, препятствующего отслоению цементной пасты от заполнителей со стороны их нижней поверхности, а также уменьшив весовую влажность бетонной смеси. Бетоны, имеющие седиментационные поры и капилляры в значительном количестве, не могут в необходимой степени самоуплотняться за счёт набухания и кольтматации, так как они труднее закупориваются и закрываются, чем в цементном камне. Этим объясняется недостаточная стойкость в условиях переменного температурно-влажностного режима бетонов на мелкозернистых и загрязненных песках и бетонов на цементах, содержащих тонкомолотые добавки. Развитая поверхность контакта зёрен заполнителей с частицами цемента обеспечивает образование большого количества седиментационных пор в зоне этого контакта, что намного увеличивает их капиллярную всасываемость и понижает стойкость таких бетонов и растворов к воздействию внешней агрессивной среды. Седиментация цементного теста возможна только при определённых промежутках между зёрнами заполнителя, в связи с чем в цементных растворах характер пористости будет определяться крупностью песка и величиной В/Ц, которая зависит от удобоукладываемости. Крупные пески в цементных растворах способны образовывать каркас, в ячейках которого может происходить седиментация цементного теста. Мелкие пески затрудняют седиментацию, так как размеры ячеек между песчинками малы. Но мелкие пески для получения удобоукладываемой смеси требуют большего количества воды, что приводит к увеличению числа пор в цементном камне, хотя эти поры менее опасны для процессов фильтрации и химической коррозии. Недостатком мелких песков является то, что они сильнее, чем крупные пески, загрязнены глинистыми и пылевидными частицами, что приводит к увеличению дефектов структуры.

Седиментационное расслаивание зависит от тонкости помола: чем больше тонкость помола, тем меньше седиментационное расслоение. Для уменьшения расслаивания эффективным является тщательный подбор состава смеси заполнителей: щебня и разных фракций песка, которые обеспечивают плотнейшую упаковку частиц. Ещё более эффективным средством борьбы с седиментационным расслоением является увеличение жесткости бетонных смесей. Однако в этом случае необходимо обеспечить хорошую удобоукладываемость. При малых В/Ц-отношениях и оптимальных расходах цемента этого достигают введением ПАВ и увеличением количества мелких частиц в песчаном заполнителе.

Плотность не всегда положительно влияет на долговечность. Практика знает немало случаев, когда более плотные бетоны в определённых условиях разрушались быстрее, чем менее плотные.

Процессы переноса влаги в капиллярно-пористых телах имеют капиллярный характер. Исследованиями В.В. Стольниковой установлено

[53], что наибольшей капиллярной всасываемостью обладает цементный камень. Это объясняется тем, что в процессе сушки цементный камень подвергается необратимым изменениям. При этом уменьшалась величина удельной поверхности, например, для цементного камня в возрасте 9 дней – на 70%. Объем «геля» уменьшался, и увеличивалось количество кристаллической фазы. При этом высокоосновные гидросиликаты кальция переходят в низкоосновные. При высыхании «гель» необратимо уменьшается в объеме. Усадка «геля» протекает двумя путями:

1) цементный гель испытывает внутреннюю усадку, в процессе которой увеличиваются размеры существующих пор или образуются новые;

2) несколько уменьшается внешний объем структуры, так как уменьшается внешний объем структуры. Поскольку уменьшение внешних размеров образцов цементного камня немного меньше величины внутренней усадки, то это вызывает увеличение объема пор. Как показал Ли, степень поглощения воды бетоном, высушенным при 100°C и погруженным в воду на 48 часов, может в отдельных случаях снизиться до 2% по весу или возрасти до 15...20%. У хороших бетонов величина поглощения воды может быть ниже 10%. Если бетоны с одинаковыми заполнителями, то качество их зависит от количества поглощенной воды. Чем выше поглощение, тем ниже качество. Большое увеличение плотности в ранние сроки твердения наблюдается у цементов, содержащих преимущественно быстротвердеющие минералы. У цементов, состоящих из медленно гидратирующихся минералов, таких как β -C₂S, в поздние сроки твердения плотность будет или равна, или даже выше, чем у быстротвердеющих цементов.

Таким образом, полидисперсность и сложность структуры бетонов, наличие дефектов в ней, наличие примесей, не связанных с другими группировками структуры сильными ковалентными и ионными связями, наличие в структуре пор и седиментационных капилляров являются основными факторами, вызывающими химическую коррозию бетона.

Для повышения долговечности бетона необходимо: улучшать его структурные свойства, сокращать суммарный объем пор, уменьшать количество седиментационных капилляров и переводить открытую пористость в замкнутую.

2.3. Газовоздушная среда. Краткая характеристика

На протекание химических коррозионных процессов в бетоне и железобетоне большое влияние оказывает характер газовоздушной среды, в которой они эксплуатируются. В состав атмосферного воздуха входят: азот N₂ (78,03%), кислород O₂ (20,99%), аргон Ar (0,93%), диоксид углерода CO₂ (0,03%), водород H₂ (0,01%) и другие инертные газы. В состав атмо-

сферного воздуха, находящегося в контакте с цементным камнем, входят и водяные пары, количество которых зависит от температуры и атмосферного давления. В связи с колоссальным выбросом автотранспортом и промышленными предприятиями загрязняющих веществ в газовой среде содержатся такие газы, как SO_2 , NO_2 , H_2S , CH_4 , Cl_2 , HCl и др.

Перечисленные газы растворимы в воде. Наиболее опасными для бетона и железобетона являются газы SO_2 , NO_2 и H_2S , HCl , которые растворяются в воде порового пространства цементного камня и вызывают его кислотную коррозию. Основным компонентом, влияющим на состав твердой и жидкой фазы цементного камня, является диоксид углерода CO_2 . Под действием CO_2 происходит карбонизация, влияние которой зависит от содержания влаги в порах цементного камня и от относительной влажности атмосферного воздуха.

Углекислый газ взаимодействует не только со свободным гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, но и с гидросиликатами и гидроалюминатами кальция, разлагая их на аморфные кремнезём SiO_2 и глинозём Al_2O_3 . При этом также образуется карбонат кальция CaCO_3 . Так как карбонат кальция в определённой степени является вяжущим веществом, то в начальный период эксплуатации прочность изделий из цемента увеличивается. Коррозионные свойства водяных паров определяются их парциальным давлением при соответствующих температурах. Относительная влажность воздуха, характеризующая степень насыщения воздуха влагой, также зависит от температуры, а в тёплое время года – и от количества выпадающих осадков. Относительная влажность в холодный период года на европейской части России при устойчивом снежном покрове составляет 80...85%. Для средних широт более северных районов относительная влажность увеличивается до 84...87%. Для районов Восточной и Южной Сибири с сухим климатом относительная влажность в зимнее время ниже и составляет 70...80%.

На свойства атмосферного воздуха, контактирующего с бетоном и железобетоном, влияют и другие климатические факторы: попеременное воздействие положительных и отрицательных температур, количество осадков, скорость ветра, продолжительность и интенсивность солнечной радиации.

Увлажнение конструкций из бетона и железобетона зависит от характера дождливой погоды, размера дождевых капель и направления их движения. Если идут затяжные морозящие дожди с массой капель менее 4 мг, то все капли дождя, попавшие на вертикальные поверхности зданий, сооружений и конструкций, удерживаются на них и впитываются в бетон. Дождевая вода содержит растворённый аммиак NH_4OH , азотистую и азотную кислоты; в зоне влажного умеренного климата – гидрокарбонаты кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; в степных, пустынных и приморских районах – сульфаты и хлориды натрия (Na_2SO_4 и NaCl).

2.4. Долговечность бетона и классификация химической коррозии

Долговечность бетона зависит от его структуры и характера окружающей среды, в которой он эксплуатируется. Если проведен правильный подбор состава и технологических параметров изготовления бетона, то есть учтены практически все особенности эксплуатационной среды, то бетон – исключительно долговечный материал. В случае технологических просчётов бетон вследствие различных химических, физико-химических и физических процессов может разрушиться.

В химических процессах разрушения участвуют цементный камень и контактная зона «цементный камень – заполнитель». Долговечность бетона определяется временем от начала его эксплуатации до разрушения или ухудшения его свойств до неприемлемого уровня.

Проблема долговечности бетона связана с исследованием путей и условий перемещения воды в бетоне. Характер и интенсивность этого перемещения определяют условия воздействия на бетон. Вода может проникать в бетон при конденсации водяных паров, при напорной фильтрации и капиллярной всасываемости.

По классификации В.М. Москвина коррозия бетона делится на три вида:

- 1) процессы, в результате которых растворяется составные части цементного камня;
- 2) реакции обмена, сопровождающиеся образованием рыхлых, не обладающих вяжущими свойствами продуктов, которые ослабляют структуру цементного камня и в ряде случаев могут быть вынесены из камня в процессе фильтрации агрессивной среды;
- 3) процессы, приводящие к накоплению в порах цементного камня, трещинах и капиллярах бетона солей, которые при определённых условиях могут разрушить материал.

Все три вида коррозии являются сложными многоступенчатыми процессами, включающими химическую и физико-химическую стадии.

2.5. Химические реакции, протекающие при коррозии бетона

2.5.1. Щёлоче-силикатные реакции

В поровой воде растворяются и диссоциируют NaOH , KOH и Ca(OH)_2 , с образованием соответствующих ионов. Ионы OH^- в поровом растворе реагируют с определёнными видами кремнезёма, которые входят в состав заполнителя, что приводит к возникновению внутренних напряжений, снижающих эксплуатационные свойства бетона. Разрушение может произойти в течение нескольких дней или же через многие годы. На

поверхности бетона они обычно образуют беспорядочную сетку тонких трещин и иногда крупных трещин. В железобетоне (особенно с предварительно напряжённой арматурой) трещины имеют тенденцию образовываться параллельно арматуре.

Необходимыми условиями протекания щёлоче-силикатных реакций в портландцементном бетоне являются: высокое содержание оксидов щелочных металлов в цементе, реакционно-способный заполнитель и вода. Катионы Na^+ и K^+ присутствуют в цементе в виде сульфатов, а также в силикатной и алюмосиликатной фазах. В реакциях анионы соединений, содержащих эти катионы, входят в продукты с низкой растворимостью, такие как этtringит, C-S-H (I) или алюмоферритная AFm-фаза. При этом одновременно образуется эквивалентное количество OH^- . Катионы Na^+ и K^+ на этой стадии оказывают отрицательное влияние, так как их гидроксиды растворимы и переходят в раствор, внося в него OH^- . Если содержание в бетоне $\text{Na}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{O} + 0,66\text{K}_2\text{O}$ ниже 4 кг/м^3 , то щёлоче-силикатные реакции в бетоне маловероятны.

Катионы щелочных металлов могут поступать в бетон из внешних источников, таких как растворы Na_2SO_4 или NaCl , из минеральных добавок или заполнителей. Во всех случаях они будут давать эквивалентные количества ионов OH^- , за исключением того, когда они входят в твёрдые фазы или находятся в равновесии с другими анионами в растворе.

Кремнезём разных типов может участвовать в щёлоче-силикатных реакциях. К ним относятся кварц, если он достаточно деформирован или микрокристалличен, а также тридимит, кристобалит и стекло или другие аморфные формы, встречающиеся в различных комбинациях в опалах, кремниевой гальке, сланцах и других горных породах. Особенно химически активные опалы. Макроскопические, недеформированные кристаллы кварца не реакционно-способны, но и не полностью инертны. Некоторые силикатные материалы и вулканические стекла могут вступать в реакции, аналогичные щёлоче-силикатным. Если все другие переменные фиксированы, то кривая расширения в зависимости от процентного содержания химически активного заполнителя часто проходит через максимум для «плохого» состава. На рис. 2.1 представлено расширение бетона в зависимости от содержания опала.

Для опалов и других высокоактивных компонентов расширение бетона зависит также от размеров частиц: расширение всегда оказывается наибольшим для дисперсной фазы с размером частиц $0,1 \dots 1 \text{ мм}$ и может быть равным нулю или отрицательным при размере частиц менее 10 мкм . Некоторые образцы опала, если их достаточно мелко измельчить, действуют как пуццоланы.

Исследования многих учёных показали, что гель в трещинах бетона обогащён CaO и содержит меньше щелочей, чем гель поверхностных слоев бетонного изделия. Это позволяет считать, что щёлоче-силикатный гель

реагирует с ионами Ca^{2+} из цементного камня. Составы геля аналогичны составам в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, исследованной Калоусеком. Даймонд и другие наблюдали, что K^+ , а не Ca^{2+} , глубоко проникал в зёрна опала. Гель, образующийся из C_3S , опала, золы-уноса и NaOH , представляет собой кальцево-силикатный гель и на рентгенограммах идентифицируется как C-S-H (I). Это свидетельствует об аналогичности основных закономерностей щёлоче-силикатных и пуццолановых реакций.

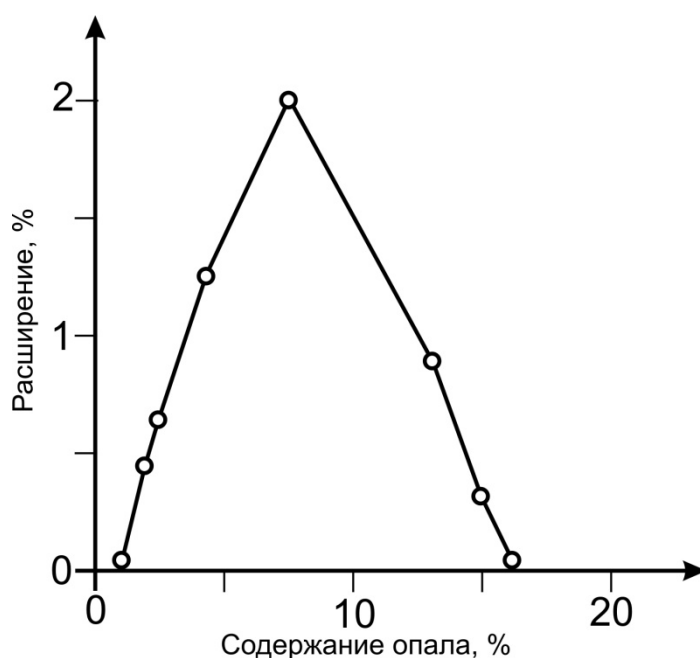


Рис. 2.1. Зависимость расширения бетона от количества опала

Различное влияние на свойства бетона возникает из-за различий в размере частиц кремнезёмистого материала. Ионы OH^- воздействуют на кремнезём, вызывая замещение мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ парами групп SiO^- . Этот процесс разбивает трёхмерную кремнезёмистую сетку на отдельные силикатные анионы, которые в концентрированном растворе имеют различные размеры. Отрицательные заряды, будь то на атомах кислорода, все ещё являющихся частью сетки, или же на тех атомах, которые имеются в отдельных силикатных ионах, компенсируются наиболее доступными катионами, такими как Na^+ и K^+ .

Поврежденная сетка способна к деформации и некоторые составы могут присоединять молекулы H_2O , что проявляется в расширении материала. В этом отношении он отличается от C-S-H (I), который имеет сравнительно жёсткую структуру, основанную на слоях $\text{Ca}-\text{O}$. Она нестабильна в присутствии катионов Ca^{2+} , реагирующего с ней с образованием C-S-H (I). Это генерирует образование OH^- в растворе, например, из $\text{CH}(\text{Ca}(\text{OH})_2)$, если последний является источником Ca^{2+} .

Необходимо отметить, что щёлоче-силикатная составляющая геля цементного камня может ограниченно присоединять Ca^{2+} .

В пуццоланических реакциях щёлоче-силикатный гель образуется в среде, насыщенной Ca^{2+} , и за исключением узкой зоны, близкой к реагирующей поверхности, быстро превращается в C-S-H (I). При щёлоче-силикатных реакциях гель образуется в среде, бедной катионами Ca^{2+} , что может способствовать формированию его массивов. Цементное тесто не может достаточно быстро поставлять катионы Ca^{2+} так, чтобы предотвратить существование такого геля в течение долгого времени. Это особенно заметно, если щёлоче-силикатный гель образуется внутри частиц заполнителя, как в случае с опалом.

На основе данных рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии Коул и другие показали, что кристаллы вокруг песчаного и илистого заполнителя в 30-летнем бетоне, содержащем замещенный щелочными элементами окенит ($\text{Ca}_5\text{S}_9\text{H}_9$) и предшествующую фазу, характеризуются пиком на рентгенограммах в 1,22 нм. Последняя фаза гораздо сильнее гидратирована, чем окенит. Предполагалось, что фаза сходна с родезитом (Ca, K, Na) $\text{Si}_{14}\text{O}_{40}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, но последний не превращается в окенит при дегидратации. Окенит имеет структуру, основанную на силикатных слоях. Могут существовать более высокие гидраты сходной структуры. Другие исследователи наблюдали аналогичные продукты, которые были идентифицированы как цеолиты или женниты или гидраты C_3S . Эти кристаллические фазы оказываются второстепенными, хотя и равновесными продуктами щёлоче-силикатных реакций.

Химия восприимчивости заполнителя к щёлоче-силикатным реакциям не вполне ясна.

2.5.2. Щёлоче-силикатные реакции в бетонах, приготовленных из композиционных вяжущих

Гипотеза о взаимосвязи между расширением, количеством и размером частиц реакционно-способного заполнителя предполагала, что расширение должно уменьшаться при использовании пуццолановых добавок, если последние не содержат много щелочей, что обычно и выполняется. Замещение цемента золой-уносом или гранулированным доменным шлаком в большинстве случаев уменьшает расширение в растворах и бетонах, хотя недостаточно, чтобы предотвратить расширение. Когда добавки содержат большое количество щелочей, расширение цементного камня увеличивается.

Иногда разрушение наступает при более низком содержании Na_2O в бетоне, чем можно было ожидать, если это содержание было рассчитано по вкладу только портландцемента. Хоббс сделал вывод о необходимости

учитывать количество щёлочи в добавках и предложил, что в обход прямых испытаний вклада в разрушение конкретных золы-уноса или шлаков следует вычислять содержание Na_2O путём добавления одной шестой от общего содержания щелочей в золе-уносе (или половины в случае шлака) к содержанию Na_2O в цементе.

Коллек провел исследования расширения образцов раствора, содержащих золу-унос, шлак или природные пуццоланы. Для каждой смеси использовались различные количества реакционно-способного заполнителя (белтанский опал). Для цементов с высоким содержанием щелочей ($C_{\text{Na}_2\text{O}}=0,92\%$) разрушение наступало в отсутствие добавки, но предотвращалось при достаточно высоком уровне замещения цемента золой-уносом, шлаком или другим использованном пуццоланом. Для цемента с низким содержанием щелочей ($C_{\text{Na}_2\text{O}}=0,68\%$) разрушение растворов не наступало в отсутствие добавки, но наблюдалось в составах, содержащих золы, шлаки и большинство природных пуццоланов.

Катионы щелочных металлов в золе-уносе почти полностью находятся в стеклофазе, а когда она реагирует, то можно предположить, что они входят в богатые щелочами силикаты, которые являются первоначальным продуктом реакции. Когда эта фаза разлагается при реакции с Ca^{2+} , они будут распределены, подобно катионам щелочных элементов из любых других источников, между раствором и твёрдыми продуктами гидратации, на которых они, по-видимому, адсорбируются.

Соединения C–S–H имеют тенденцию присоединять их активнее по мере уменьшения отношения Ca/Si. Следовательно, катионы щелочных металлов, поступающие из золы-уноса, менее эффективны для повышения концентраций OH^- в водном поровом растворе, чем поступающие из цемента. Метод для вычисления концентрации OH^- в водном поровом растворе портландцементной смеси можно распространить на золо-портландцементные смеси:

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{m_{\text{к}}}{V + bP},$$

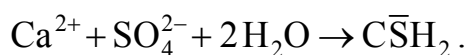
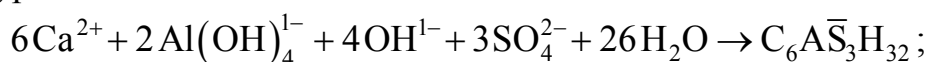
где $m_{\text{к}}$ – количество свободных катионов щелочных металлов, моль/дм³; V – объем порового раствора, см³; P – количество продуктов (C–S–H + AFm-фаза); b – эмпирическая константа, называемая лимитирующим фактором и равная 20,0 см³ для катионов K^+ и 31,0 см³ – для катионов Na^+ .

Все величины взяты для 100 г цемента. Объем порового раствора рассматривается как общий объем воды за вычетом связанной воды, то есть той, которая остается при 11%-й относительной влажности.

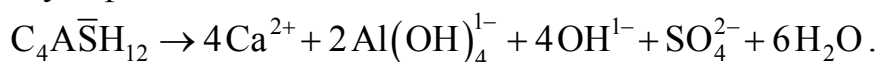
2.5.3. Сульфатная коррозия

Портландцемент подвергается воздействию растворов, содержащих сульфаты. Это природные или загрязнённые подземные воды. Это воздействие приводит к снижению прочности, расширению, трещинообразованию и в некоторых случаях к разрушению. Строительный раствор Ц:П=1:10, помещённый в 1,8%-й раствор Na_2SO_4 , может иметь линейное расширение 0,5% в течение нескольких недель. Расширение не всегда является адекватной мерой снижения прочности. Это влияние можно минимизировать в плотном бетоне с низкой проницаемостью или используя сульфатостойкий цемент, который не содержит или почти не содержит алюминатной фазы. Сульфатная коррозия часто обсуждается при рассмотрении понятий реакций между твёрдыми фазами в цементном камне с растворёнными Na_2SO_4 и MgSO_4 в корродирующем растворе. Однако реакции между катионами и анионами в растворе в значительной мере независимы; например, раствор Na_2SO_4 может вызвать как сульфатную коррозию, так и щёлоче-силикатные реакции, а MgSO_4 вызывает сульфатную коррозию и реакции, в результате которых образуется брусит.

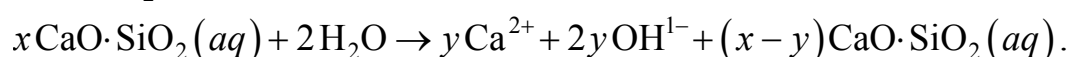
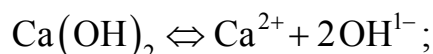
Сульфатная коррозия ведёт к образованию этtringита и часто гипса. Исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии показывают трещины, связанные с массивными сростками этtringита вокруг частиц заполнителя. Гипс также может формироваться в аналогичных зонах контакта. Кроме того, этtringит и гипс могут образоваться в порах цементного камня, а также на участках, подвергнутых воздействию агрессивной среды. При этом СН (или $\text{Ca}(\text{OH})_2$) исчезает, а отношение Ca/Si в С–S–Н, образовавшемся из алита или белита, уменьшается, превращая его в H_2SiO_3 . Таким образом, влияние сульфатной агрессии на СН и С–S–Н аналогично карбонизации. Расширение в основном обусловлено образованием этtringита и в меньшей степени – гипса. Как этtringит, так и гипс образуются из раствора, кристаллизация протекает по уравнениям:



Ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^{1-}$, OH^{1-} и некоторая часть Ca^{2+} , необходимые для образования этtringита, могут поступать из непрореагировавших алюминатной или ферритной фаз. Однако основным источником $\text{Al}(\text{OH})_4^{1-}$ в затвердевшем цементе, вероятно, является АFm-фаза, представленная моносulfатом:



Какая бы фаза ни обеспечивала поступление в раствор $\text{Al}(\text{OH})_4^{1-}$ и OH^{1-} , требуется дополнительное количество ионов Ca^{2+} для образования как этtringита, так и гипса. Реакция цементного теста с растворами CaSO_4 является специальным случаем, требующим отдельного рассмотрения. В других случаях СН растворяется, а C-S-H декальцинируется по уравнениям:



Указанные процессы высвобождают количество OH^- , эквивалентное количеству иона SO_4^{2-} , направляемого на образование этtringита и гипса. Если единственными катионами в растворе являются Na^+ и K^+ , то ионы OH^- остаются в растворе, увеличивая суммарную концентрацию указанного иона.

Если заполнитель является реакционно-способным, то это может вызвать щелоче-силикатные реакции.

Гипс, образующийся по реакции: $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$, может растворяться с осаждением этtringита.

Цементное тесто, содержащее C_3S , медленно подвергается воздействию 0,15М раствора Na_2SO_4 ; более концентрированные растворы Na_2SO_4 также воздействуют на тесто из $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Это воздействие происходит из-за образования гипса. Соединение Na_2SO_4 воздействует и на C-S-H, забирая из него ионы Ca^{2+} и образуя CaSO_4 . Если концентрация ионов Ca^{2+} в водном поровом растворе, с которым он находится в контакте, снижается, а этому способствует образование этtringита, то C-S-H подвергается воздействию агрессивной среды и является источником Ca^{2+} .

Для расширяющихся цементов морфология этtringита, время и место его образования имеют первостепенное значение. Механизм расширения этих цементов применим также к сульфатной коррозии, хотя в последнем случае этtringит образуется вокруг частиц заполнителя или в других областях цементного теста, а не вокруг частиц $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$.

2.5.4. Сульфат кальция

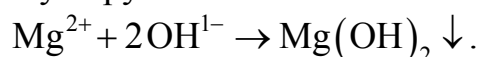
Некоторые заполнители, особенно распространённые на Ближнем Востоке, содержат гипс, который может вызывать внутреннюю сульфатную коррозию. Оптическая микроскопия показывает, что гипс замещается *in situ* СН, в то время как этtringит образуется в цементном тесте и может вызывать расширение. Процесс сопровождается миграцией SO_4^{2-} и OH^{1-} между цементным тестом и заполнителем; в самом тесте

реакции в основном такие же, как и при воздействии SO_4^{2-} из внешних источников. Этот эффект уменьшается при использовании как сульфатостойкого, так и быстротвердеющего портландцемента; в последнем случае снижение влияния сульфатов вызвано снижением проницаемости цементного теста ещё до момента активного выделения SO_4^{2-} . Несмотря на сравнительно низкую растворимость CaSO_4 , присутствующий в растворе, также воздействует на бетон. В этом случае раствор может обеспечиваться всеми ионами, необходимыми для образования этtringита из моносульфата. Для этого требуется только малое растворение СН и декальцинирование С–S–Н. Насыщенный раствор может также медленно воздействовать на цементное тесто, содержащее C_3S . Однако механизм этого процесса не выяснен. Использование необычно больших количеств тонко измельченного гипса, совместно размолотого или перемешанного с цементом, также влечёт за собой расширение, но об образующихся продуктах ничего неизвестно.

2.5.5. Сульфат магния

Некоторые грунтовые воды содержат значительные количества как анионов SO_4^{2-} , так катионов Mg^{2+} и являются более агрессивными к бетону, чем растворы, содержащие Na_2SO_4 и K_2SO_4 той же концентрации.

Действие SO_4^{2-} усиливается катионами Mg^{2+} , что является частным случаем более общего влияния катионов, образующих гидроксиды или основные соли с низкой растворимостью. Ионы Mg^{2+} реагирует с OH^{1-} из порового раствора, образуя брусит:



Брусит образует твёрдую, плотную плёнку на изделиях из строительного раствора или бетона, которая препятствует дальнейшей деструкции. Ионы OH^{1-} , имеющиеся в поровом растворе, вскоре участвуют в других реакциях.

В реакциях цементного теста с растворами MgSO_4 СН и С–S–Н являются источниками Ca^{2+} и OH^{1-} . Этtringит, образующийся в реакции с SO_4^{2-} , может разлагаться ионами Mg^{2+} , образуя осадок в виде гипса и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Это объясняет уменьшение рН порового раствора до значения насыщенного раствора $\text{Mg}(\text{OH})_2$, которое равно $\text{pH} \sim 10,5$. Такое уменьшение имеет место в том случае, если катионы Na^+ и K^+ уходят из водного порового раствора, возможно, путём выщелачивания, или если увеличивается концентрация SO_4^{2-} в растворе. При некоторых обстоятельствах Mg^{2+} входит в растворимые фазы, отличные от брусита. В

подвергнутых разрушению морских бетонных блоках возможно образование гидратированного силиката магния.

2.5.6. Композиционные цементы и сульфатостойкость

Частичная замена цемента гранулированным доменным шлаком часто улучшает стойкость, но эффективность такой замены зависит от свойств и количества шлака. Композиционный цемент, содержащий до 65% шлака, стоек к сульфатной коррозии независимо от содержания Al_2O_3 в шлаке (0...11%). Однако цементы, приготовленные с меньшим количеством шлака, являются стойкими, только если цемент содержит малое количество Al_2O_3 . Тонкое измельчение шлака ещё больше улучшает сульфатостойкость при содержании шлака свыше 65%, но ухудшает её при меньшем содержании шлака. Для цементов, в которых отсутствует C_3A , 20...50%-ное замещение шлаком, содержащим 11% Al_2O_3 , улучшает стойкость. Аналогичное замещение шлаком с 17,7% Al_2O_3 ухудшает долговечность. Стойкость шлаковых цементов связана с типом поровой структуры, которая при высоком содержании шлака менее проницаема, или такова, что этtringит не может зародиться.

Влияние более тонкого измельчения и различного содержания Al_2O_3 в шлаке позволяет предположить, что улучшению стойкости противодействует высокое содержание Al_2O_3 в гранулированном доменном шлаке. Чтобы достичь увеличения стойкости, требуется установить баланс между пропорцией шлака, тонкостью его измельчения, содержанием Al_2O_3 и присущей шлаку реакционной способностью. Высокая сульфатостойкость шлакопортландцемента может быть достигнута только при некотором уменьшении ранней прочности. Добавлением золы-уноса также можно увеличить сульфатостойкость, но для композиционных цементов этот эффект зависит от степени выдержки перед началом воздействия агрессивного сульфатного раствора, поскольку минеральные добавки реагируют медленно. Так, например, при 30%-ном замещении цемента золой-уноса время до растрескивания составов сильно увеличивается, если до момента испытания в растворе Na_2SO_4 композиты были выдержаны в насыщенном растворе $Ca(OH)_2$ в течение 12 недель. Однако если предварительная выдержка сокращалась до 1 недели, разрушение золоцементных составов наблюдалось значительно раньше.

2.5.7. Хлоридная коррозия

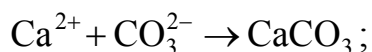
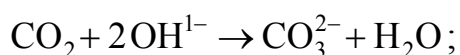
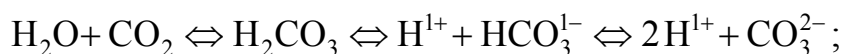
Ион Cl^- легко мигрирует через цементное тесто. При этом скорость диффузии зависит от соотношения Cl^-/OH^- . В бетонах миграция ионов Cl^- имеет место через области повышенной проницаемости: микротрещины, капилляры и открытые поры. Факторами, влияющими на отношение

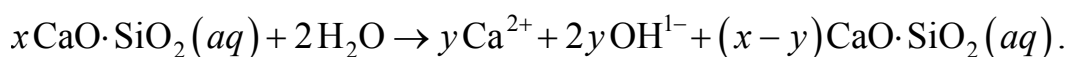
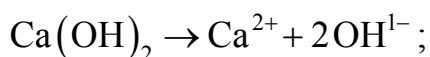
СГ/ОН⁻, являются концентрация ОН⁻ и интенсивность поглощения твёрдой фазой ионов СГ. Концентрация ОН⁻ зависит от содержания щелочных элементов в цементе и часто бывает ниже в композиционном цементе. Хлор частично связывается в С₃А·СаСl₂·10Н₂О, но его большая часть остаётся в водном поровом растворе. В концентрированных хлоридных растворах могут образоваться другие твёрдые фазы. Образование С₃А·СаСl₂·10Н₂О уменьшается в присутствии сульфатов (вследствие предпочтительного образования моносульфата или эттрингита) или из-за карбонизации. Для портландцемента отношение СГ/ОН⁻ уменьшается с повышением содержания СЗА; цементы, содержащие 30% золы-уноса или 65% гранулированного доменного шлака, имеют меньшие значения СГ/ОН⁻, чем любой из портландцементов, что объясняется большим связыванием СГ продуктами гидратации. Диффузионная способность СГ увеличивается в следующем ряду: шлаковый цемент < золоцемент < портландцемент < сульфатостойкий портландцемент. Следовательно, скорость хлоридной коррозии для композиционных цементов несколько ниже, чем для обычного портландцемента, и существенно ниже, чем для сульфатостойкого портландцемента.

Связывание ионов СГ, равно как и их диффузионная способность, определяет интенсивность хлоридной коррозии. Микроструктурные исследования показали большую степень коррозии для цементов с микрокремнезёмом, чем для чистого портландцемента. Замещение цемента микрокремнезёмом будет приводить к уменьшению концентрации ОН⁻ и к снижению содержания АFm-фазы, способной связывать СГ.

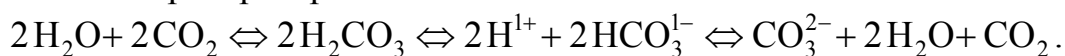
2.5.8. Углекислотная коррозия

Диоксид углерода растворяется в водном поровом растворе цементного теста, выделяя СО₃²⁻, который реагирует с Са²⁺ с образованием СаСО₃. Ионы ОН⁻ и Са²⁺, требуемые при этих реакциях, получаются за счёт растворения Са(ОН)₂ и разложения гидратированных силикатных и алюминатных фаз. Соединение С₄АН_x быстро превращается в С₄АСН₁₁ и в конечном счёте – в СаСО₃ и Al(ОН)₃. Моносульфат и эттрингит выделяют СаСО₃, Al(ОН)₃ и гипс. Из С-S-H удаляется известь СН, первоначально путём понижения отношения Са/Si. Этот процесс завершается превращением С-S-H в высокопористую гидратную форму кремнезёма. Реакции с участием СН и С-S-H можно представить следующими уравнениями:





Наиболее распространена система:



Избыток CO_2 – агрессивная угольная кислота.

Метод сканирующей электронной микроскопии показывает, что на ранней стадии карбонизации на поверхности бетонных изделий образуется плотная плёнка, состоящая, в основном, из CaCO_3 . В этой зоне СН практически отсутствует, а С-S-H, образовавшийся из алита и белита, в различной степени декальцинирован. Карбонат кальция CaCO_3 может образовывать сравнительно большие непрерывные массивы. Данные фенолфталеинового анализа показывают, что значение рН в карбонизированной зоне снижается до 8,5 и ниже. Такое значение рН объясняется удалением из раствора катионов щелочных металлов путём их выщелачивания или взаимодействия с гидроксидом кремния, образующегося при разложении С-S-H. В чистой системе «(Na, K)₂O – CO₂ – H₂O» рН = 8,5 соответствует приблизительно образованию HCO_3^{1-} .

Если не считать влияния на коррозию арматуры, карбонизация оказывает как положительное, так и отрицательное влияние на бетон. Она заметно увеличивает прочность при сжатии и растяжении портландцементных строительных растворов и бетонов, иногда более чем на 100%. Прочность также увеличивается, если вяжущим является композиционный цемент, содержащий 40% шлака, но уменьшается, если это соотношение увеличивается или в случае использования сверхсульфатированного цемента. Изменения прочности идут параллельно с изменением массы для заданных условий высушивания, указывая на то, что прирост прочности имеет место в случае, если поглощение CO_2 превышает потерю связной воды. Карбонизация вносит также значительный вклад в необратимую усадку. Наблюдается также образование поверхностных волосяных трещин, а уменьшение проницаемости поверхностных слоев цементного камня ведёт к уменьшению обратимых изменений геометрических размеров при колебаниях относительной влажности.

2.5.9. Коррозия в морской среде

Морская вода (Атлантический океан) имеет следующий химический состав, г/дм³: Na^+ – 11; Cl^- – 20; SO_4^{2-} – 2,9; Mg^{2+} – 1,4; K^+ , Ca^{2+} , Br^- и HCO_3^{1-} – до 0,08 (рН морской воды = 7,8...8,3).

Агрессия сильнее в зоне прилива и отлива, чем если бетон постоянно находится в морской воде. В последнем случае совместное действие Mg^{2+}

и HCO_3^{1-} приводит к образованию наружного слоя, состоящего из брусита толщиной около 30 мкм, на который накладывается медленно образующийся слой арагонита. Карбонат кальция CaCO_3 в присутствии Mg^{2+} осаждается преимущественно как арагонит, а не кальцит. Этот слой обеспечивает защиту бетона от дальнейшей коррозии.

Коррозия в морской воде включает процессы выщелачивания, воздействия Mg^{2+} и SO_4^{2-} , карбонизацию и проникновение ионов хлора, а также возможную коррозию арматуры. Влияние Mg^{2+} и SO_4^{2-} значительно мягче, чем влияние раствора MgSO_4 той же концентрации. Опасность коррозии снижается в толще воды из-за отсутствия кислорода.

В зоне попеременного увлажнения (участки отлива–прилива и выше них, где происходят циклы насыщения и высушивания) вода попадает в бетон за счёт капиллярных сил или в виде брызг. При этом разрушение бетона обусловлено, в основном, кристаллизацией солей, целостность защитного слоя брусита и арагонита нарушается. Такое повреждение поверхностного слоя цементного камня может быть результатом эрозии от воздействия волн, твёрдых обломков, песка, льда. Доступ кислорода ускоряет коррозию. Пуццолановые и шлаковые цементы (с содержанием шлака более 60%) долговечнее чистых портландцементов. Отмечено, что известково-пуццолановые строительные растворы, использованные римлянами в морских работах, до сих пор находятся в хорошем состоянии.

2.5.10. Смешанные формы химической коррозии

Кислоты действуют так же, как и вода, но более интенсивно. Гидроксид кальция СН растворяется, а гидриды силикатных и алюминатных фаз разлагаются с выделением Ca^{2+} . Кислоты, образующие при взаимодействии нерастворимые соли, а именно H_2SO_4 и H_3PO_4 , являются менее агрессивными, чем HCl и HNO_3 . Кислотная коррозия создаётся не только кислотами Бренстеда, но и катионами или анионами, такими как NH_4^{1+} , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ или HSO_4^{1-} . Соли NH_4^{1+} сильных кислот и алюминиевые соли сильных оснований очень агрессивны. Кислоты воздействуют на известковые заполнители так же, как и на цементный камень. Щелочи воздействуют на цементный камень слабее, но концентрированные растворы гидроксидов щелочных металлов (например, 5 моль/дм³) разрушают гидратные алюминатные фазы.

Катионы металлов, образующие гидроксиды или малорастворимые основные соли, воздействуют на цементный камень. Влияние Mg^{2+} в растворе MgSO_4 является типичным и свойственно для других солей магния.

Концентрированные (3 моль/дм³) растворы CaCl_2 или MgCl_2 влияют на портландцементные бетоны путём взаимодействия с СН с образованием

основных солей. Реакции происходят с расширением и могут вносить вклад в шелушение. В насыщенном растворе NaCl образуется $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ и наблюдается некоторое снижение прочности, но влияние указанной соли значительно меньше, чем $CaCl_2$ и $MgCl_2$.

Композиционные цементы, содержащие 75% шлака, стойки в растворах $CaCl_2$, $MgCl_2$ и NaCl. Органические вещества, такие как сахар, оказывают агрессивное действие на бетон, предположительно за счёт связывания Ca^{2+} и последующего растворения СН и гидратных силикатных и алюминатных фаз.

2.5.11. Влияние свойств бетона и типа цемента на химическую коррозию

Высокая стойкость плотного, хорошо утрамбованного бетона к сульфатной коррозии указывает на то, что способность сульфатного раствора диффундировать в бетон является основным фактором, определяющим скорость коррозии. Высокая стойкость бетонов на основе алюминатных цементов обусловлена кольматацией пор цементного камня алюминатным гелем, а также отсутствием $Ca(OH)_2$. Автоклавные цементно-кремнезёмистые материалы имеют высокую стойкость благодаря отсутствию $Ca(OH)_2$ и АFm-фазы, а также образованию более закристаллизованной формы С-S-H. Гидрогранаты, содержащие малые количества SiO_2 , устойчивы к коррозии.

Сульфатные цементы показывают высокую стойкость вследствие отсутствию $Ca(OH)_2$, а также из-за связывания Al_2O_3 в продуктах гидратации (в этtringите).

Механизм, посредством которого сульфатостойкие портландцементы обеспечивают более высокую стойкость, неизвестен. Замена такого цемента обычным портландцементом сильно снижает расширение, но не изменяет значимо количество этtringита, образующегося в данных условиях. Обнаружено, что количество этtringита, образующегося при выдержке цементного камня на основе сульфатостойкого портландцемента в растворе Na_2SO_4 , незначительно по сравнению с камнем из обычного портландцемента. Однако это различие в концентрациях этtringита невелико и не позволяет объяснить наблюдаемое отличие в расширении цементного камня на основе этих цементов. Морфология этtringита различается: АFm-фаза, приготовленная из C_3A и гипса, состоит из хорошо сформированных игловидных кристаллов, а сформированная из C_4AF и гипса по данным сканирующей электронной микроскопии является практически аморфной. Более медленная кристаллизация этtringита в цементах, содержащих большое количество железа, может обеспечить образование камня, более стойкого к напряжениям, возникающим при кристаллизации этtringита.

2.6. Физическая коррозия

Кроме химических факторов бетон в процессе эксплуатации испытывает и разнообразные физические воздействия. Особенно опасны знакопеременные нагрузки. К ним, в частности, относятся: попеременное замораживание и оттаивание, нагрев и охлаждение, увлажнение и высушивание и другое. Деструкция начинается с шелушения поверхности бетонного изделия и постепенно распространяется вглубь, хотя могут появляться и глубокие трещины. Для России весьма важным свойством является стойкость бетона (цементного камня) в водонасыщенном состоянии к попеременному воздействию отрицательной температуры (морозостойкость). Высокой морозостойкостью обладает бетон плотной структуры, характеризующейся низкой проницаемостью и формирующейся при низком В/Ц-отношении. Морозостойкость можно также повысить путём введения воздухововлекающих добавок, которые образуют в цементном камне поры, являющиеся своеобразными резервуарами, уменьшающими глубину проникновения воды в материал и снижающими кристаллизационное давление, оказываемое образующимся льдом.

Термические напряжения могут достигать предела прочности цементного камня, находящегося и не в водонасыщенном состоянии. Это объясняется сжатием цементного камня вследствие миграции воды из геля к кристаллам льда. Причина этого процесса очевидна: давление паров переохлажденной воды выше, чем давление льда при той же температуре. Использование солей, предотвращающих обледенение, может вызвать разрушение поверхности бетонных изделий, известное как солевое шелушение. Предполагается, что этот процесс многостадийный и включает: быстрое охлаждение, вызванное таянием льда; осмотические эффекты, вызванные неравномерностью распределения химических веществ, предотвращающих обледенение (особенно в поверхностных слоях бетона); химическое разрушение.

Поверхностное разрушение от истирания заметно зависит от В/Ц-отношения и от качества поверхностного слоя бетона. При высоком В/Ц-отношении оно зависит также от свойств заполнителя. Сопротивление истиранию может быть увеличено поверхностной обработкой, например, жидким стеклом (Na_2SiO_3).

Разрушение бетона происходит и в результате физических процессов, протекающих в объёме бетона, находящегося под механической нагрузкой. Исследованиями С.Н. Журкова [31] показано, что в данном случае механизм разрушения тесно связан с энергией межатомной связи и тепловым движением атомов. Теория теплового движения атомов в твёрдых телах детально разработана Я.И. Френкелем. В соответствии с этой теорией, положение атомов в твёрдом теле не является фиксированным. Колеблясь с частотой ν_0 около положений равновесия,

атом может разорвать химическую связь и покинуть занимаемое им место. Энергию, необходимую для этого, атом приобретает за счёт хаотических тепловых флуктуаций. Такие флуктуации представляют собой кратковременные сосредоточения повышенной кинетической энергии на атомах твёрдого тела, находящихся в тепловом движении, и периодически появляются на каждом из атомов. Вероятность возникновения на данном атоме тепловой флуктуации зависит от величины флуктуации. Малые флуктуации возникают достаточно часто, большие – редко. Время существования атома в связанном состоянии с соседями есть время ожидания флуктуации с величиной энергии, превосходящей энергию разрыва связи. С.Н. Журков показал [31], что энергия активации процесса разрушения равна энергии химической связи между атомами. Механическое разрушение есть временный процесс, в котором тепловые флуктуации являются доминирующими.

Находящиеся под напряжением межатомные связи разрываются тепловыми (термическими) флуктуациями. Под механической нагрузкой концентрация разорванных связей непрерывно возрастает до момента образования и развития магистральной трещины. Следовательно, сущностью разрушения бетона под напряжением является постепенное накопление разорванных связей. Приложенная к бетону механическая сила не разрывает связей между атомами, а только деформирует и возбуждает их. Разрыв химических связей осуществляется термическими флуктуациями за счёт энергии теплового движения. Процесс разрушения бетона под напряжением можно разделить на стадии:

- 1) возмущение межатомных химических связей под действием механической нагрузки;
- 2) разрыв механически возбуждённых связей термическими флуктуациями, создаваемыми тепловым колебательным движением;
- 3) накопление разорванных химических связей в нагруженном бетоне, которое и приводит к разрыву его на части.

После разрыва химических связей образуются обрывки структуры – радикалы со свободными валентностями. Благодаря большой химической активности радикалы вступают в химические реакции с другими группировками структуры, вследствие чего протекают вторичные распады химических связей и образуется разрушенная микрообласть, которая становится местом зарождения трещины в бетоне.

2.6.1. Процесс расширения

Расширение вследствие щёлоче-силикатных реакций относят главным образом на счёт впитывания порового раствора щёлоче-силикатным гелем. Результирующее давление набухания довольно сложно связано с расширением. Множество высушенных гелей силиката натрия заметно набухают

при увлажнении и могут развивать высокие значения давления набухания, в то время как эквивалентные изменения объёма С–S–Н малы.

Установлено, что химически активные растворы, хранившиеся в течение 40 суток в сухом воздухе, не растворяются, но если они затем помещаются в воду, то расширяются очень быстро. Расширение может иметь место в бетоне, который постоянно насыщается. Было постулировано, что расширение вызывается осмотическими силами, однако не доказано, что существуют полупроницаемые мембраны.

Было предложено три основных гипотезы, чтобы объяснить уменьшенное расширение в случае, если реакционно-способный материал более тонко измельчен или имеется в количествах, превышающих наименьшее для обеспечения расширения:

1) Гель распределён более тонким слоем и, следовательно, ионы Ca^{2+} более доступны для него, ускоряя его превращение в практически не расширяющийся С-S-H. Более тонкое распределение геля может также само по себе уменьшить напряжения расширения.

2) Гель имеет более низкое отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, предопределяющее его малое расширение. Глассер и Катаока установили, что расширение твёрдых фаз при помещении кремнезёмистого геля в раствор NaOH проходит через максимум. Набухание зависит не только от отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, но и от степени высыхания, возраста, температуры, вида кремнезёма, карбонизации и других факторов.

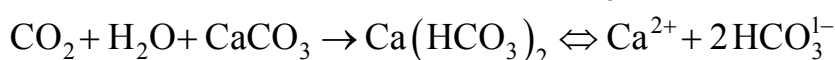
3) Гель образуется прежде, чем тесто затвердело до той степени, чтобы быть подверженным расширению. Кинетика расширения имеет типичный вид: асимптотическую зависимость. Трещинообразование начинается при расширении 0,05...0,1%. Возможно, что до момента заполнения гелем порового пространства расширение и возникновение напряжений, способных разрушить сформированную структуру, не наблюдаются.

2.6.2. Выщелачивание

Выщелачивание бетона при фильтрации или потоке воды приводит к сильным повреждениям дамб, труб или трубопроводов и является потенциально важным при длительном хранении ядерных отходов. Чистая вода вымывает щёлочи, растворяет $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и разлагает гидратированные силикатные и алюминатные фазы. Остаток указанных фаз состоит из гидратных форм кремнезёма, оксидов алюминия и железа. Все кальцийсодержащие компоненты исчезнут. На этой стадии цементное тесто разрушается. Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ растворяется быстрее других фаз. Однако практически все реакции протекают одновременно, поскольку гидраты силикатных и алюминатных фаз имеют большую удельную поверхность.

Скорость выщелачивания зависит от качества и формы бетонных изделий; скорости фильтрации или течения вода; температуры и концентрации растворённых веществ в воде. Воздействие воды будет более сильным, если она мягкая. Парциальное давление CO_2 в незагрязненном воздухе на уровне моря равно 32 Па. Расчёты показывают (табл. 2.2), что в воде, находящейся в равновесии с таким воздухом и не содержащей других растворённых веществ, основными частицами являются CO_2 , HCO_3^{1-} и H^+ ; аналитическая концентрация CO_2 равна $C_{\text{CO}_2} = 0,012$ ммоль/дм³ (рН = 5,6). В подземных водах C_{CO_2} может быть выше и рН соответственно ниже.

Раствор, содержащий CO_2 , может растворить CaCO_3 с образованием дополнительного количества ионов HCO_3^{1-} :



и может также растворить $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или Ca^{2+} и OH^- из C-S-H или гидратных кальциевоалюминатных фаз. Во всех случаях количество Ca^{2+} , которое может раствориться в определённом объёме раствора, ограничено равновесием с участием CO_3^{2-} . Агрессивным является только CO_2 , который может реагировать с CaCO_3 по указанному уравнению.

Т а б л и ц а 2.2

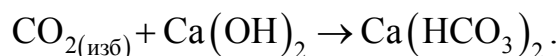
Константы равновесия k в системе «CaO – CO₂ – H₂O»

Реакция	Выражение для k	$\lg(k)$
$\text{CO}_{2(\text{газ})} \Leftrightarrow \text{CO}_2$	$[\text{CO}_2]/P_{\text{CO}_2}$	-1,42
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	$[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2]$	-2,80
$\text{H}_2\text{CO}_3 \Leftrightarrow \text{H}^{1+} + \text{HCO}_3^{1-}$	$[\text{H}^{1+}] \cdot [\text{HCO}_3^{1-}]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$	-3,50
$\text{HCO}_3^{1-} \Leftrightarrow \text{H}^{1+} + \text{CO}_3^{2-}$	$[\text{H}^{1+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^{1-}]$	-10,25
$\text{CaCO}_{3(\text{кальцит})} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$	-8,35
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \Leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1/[\text{CO}_2]$	–

Количество CO_2 иногда определяется и подсчитывается некорректно. Оно меньше, чем концентрация CO_2 , присутствующего в виде CO_2 и H_2CO_3 , так как при растворении CaCO_3 концентрации всех частиц изменяются в соответствии с равновесиями (табл. 2.2). Природные воды могут содержать и другие анионы, такие как SO_4^{2-} , и на ранней стадии выщелачивания ситуация усложняется присутствием гидроксидов щелочных металлов, поступающих из цементного порового раствора. В любой водной системе рассматриваемого типа равновесный состав раствора и природа твёрдых фаз могут быть рассчитаны путём решения уравнений,

различных кислотно-основных реакций, равновесий осаждения и комплексообразования, а также баланса заряда и массы.

Процесс выщелачивания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ можно описать обычными уравнениями химических реакций:



Так как концентрация CO_2 в агрессивной водной среде практически не изменяется во времени, то скорость данной реакции ϑ будет зависеть только от концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в бетоне и реакция будет мономолекулярной, поэтому можно записать:

$$\vartheta = k \cdot [\text{Ca}(\text{OH})_2].$$

Обозначим начальную концентрацию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через $[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0$, а x – уменьшение концентрации этого соединения ко времени t . Тогда константа скорости данной реакции будет равна:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0}{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0 - x}.$$

Зависимость константы скорости от энергии активации E_a и температуры T определяется уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Подставляя в эту формулу значение константы k , получим:

$$\ln\left(\frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0}{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0 - x}\right) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot t.$$

Прочность бетона, как и любого материала, зависит от размеров наибольшего дефекта и уменьшается при повышении концентрации потока вещества, выходящего из бетона, и в первом приближении можно записать:

$$\ln S = \ln S_0 - k_2 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot t,$$

где S – мгновенная прочность; S_0 – начальная прочность; $k_2 = k_0 \cdot k_1$ – константа, характеризующая размер дефекта.

Последнее уравнение можно записать в виде:

$$\ln \frac{S}{S_0} = -k_2 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot t, \text{ или } \ln \frac{S}{S_0} = -k_1 \ln\left(\frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0}{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0 - x}\right).$$

Анализ этого уравнения показывает, что при постоянных параметрах окружающей среды прочность бетона снижается по экспоненциальному закону. Долговечность же обратно пропорциональна концентрации агрессивного вещества среды, в данном случае CO_2 и энергии активации.

2.7. Огневое повреждение

При относительно низкой теплопроводности и высокой удельной теплоёмкости бетон обеспечивает защиту стали от огня. При этом цементный камень значительно повреждается. При низких температурах цементный камень расширяется при нагревании, но при 300°C имеет место сжатие, сопровождаемое потерей воды. Обычные заполнители продолжают расширяться, и результирующее напряжение приводит к снижению прочности, шелушению и растрескиванию бетона. Кварц резко расширяется при 573°C , а кальцит начинает сжиматься при 900°C в результате разложения.

Доменный шлак, используемый как заполнитель, более термостоек. Ниже 500°C основными эффектами являются карбонизация и преобразование поровой структуры цементного камня. Разложение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при $450\dots550^\circ\text{C}$ и CaCO_3 при температуре выше 600°C приводит к появлению CaO , который вновь гидратируется при охлаждении. Результирующее расширение может разрушить бетон, который противостоял воздействию огня. При температуре выше 500°C поровая структура продолжает преобразовываться, начинается кристаллизация $\beta\text{-C}_2\text{S}$. В зданиях, пострадавших от огневого повреждения, карбонизация продолжается в течение нескольких дней.

2.8. Основные факторы, определяющие долговечность бетонов

Долговечность бетонов обуславливается несколькими факторами, в том числе прочностных водостойкостью, водонепроницаемостью, морозостойкостью, трещиностойкостью и др. Влияние морозостойкости и трещиностойкости на долговечность материалов, изделий и конструкций из бетона изложено в работе С.Ф. Кореньковой и др. [35].

2.8.1. Плотность

Мы полагаем, что основными показателями качества бетонов являются плотность структуры и отсутствие в ней химически несвязанной воды.

Плотность структуры в первую очередь определяется гранулометрической однородностью цементного камня и заполнителя. Уплотнение бетонной смеси должно способствовать максимальному сближению частиц. Перемешивание бетонной смеси должно быть таким, чтобы она была однородной. Бетоны с плотной структурой обладают низкой проницаемостью и высокой коррозионной стойкостью.

Это показано во многих работах, в том числе в работах [1, 2]. Согласно авторам этих статей бетоны особо низкой проницаемости получаются при соблюдении следующих технологических условий:

а) максимальном сближении частиц портландцемента в уплотнённой бетонной смеси за счёт уменьшения толщины плёнки воды и применения вяжущих и минеральных добавок оптимального гранулометрического состава; б) применения тонкодисперсных активных минеральных добавок, являющихся центрами кристаллизации и образования дополнительного количества гидратированных новообразований;

в) диспергирование агрегатов цементных частиц за счёт применения ПАВ, что позволяет увеличить степень гидратации цемента;

г) изменения заряда поверхности пор и капилляров цементного камня путём применения специальных добавок и изменения вещественного состава цементного камня.

По мнению многих исследователей степень гидратации цемента можно повысить с помощью следующих технологических мер [56, 44, 19, 30, 3]:

а) применением эффективных водоредуцирующих добавок и вяжущих низкой водопотребности, позволяющих уменьшить расход воды в бетонных смесях до уровня нормальной густоты цементного теста, повышать степень гидратации, понижать заряд поверхности;

б) применением тонкодисперсных добавок пуццоланов, золы, микрокремнезёма, взаимодействующих с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и увеличивающих количество низкоосновных ГСК, снижающих величину заряда поверхности; использованием уплотняющих и расширяющих добавок;

в) введением в состав бетонных смесей гидрофобизирующих добавок с целью увеличения угла смачивания поверхности частиц и капилляров, придания поверхности гидрофобности, уменьшения капиллярного переноса влаги, затруднения диффузии веществ в жидкой фазе бетона.

Процесс приготовления бетонной смеси сопровождается переходом воды из жидкой фазы в твёрдую фазу, а твёрдой фазы в жидкую фазу, то есть происходит массопередача, связанная с явлением массообмена или диффузии. Процессы перемешивания, уплотнения, формования бетонной смеси относятся к химической технологии, так как бетон – это продукт химической реакции, образующийся из портландцемента, заполнителя и воды. Основными вопросами в массопередаче являются вопросы о движущей силе диффузионных процессов и о коэффициенте скорости

диффузионных процессов. Основной закон массопередачи – скорость процесса равна движущей силе, делённой на сопротивление:

$$\frac{dM}{dF \cdot d\tau} = \frac{\Delta}{R}, \quad (1)$$

где dM – количество вещества, перешедшего из одной фазы в другую; dF – поверхность фазового контакта; $d\tau$ – время; Δ – движущая сила диффузионного контакта; R – сопротивление.

Вместо R можно взять обратную величину K , являющуюся коэффициентом массопередачи, и тогда выражение (2) примет вид:

$$\frac{dM}{dF \cdot d\tau} = K \cdot \Delta. \quad (2)$$

При условии, когда dM отнесено к единице времени, уравнение (2) можно переписать в виде

$$dM = K \cdot \Delta dF. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) являются основными уравнениями массопередачи. При проведении массообменных диффузионных процессов, каковыми являются перемешивание и уплотнение бетонных смесей, равновесные концентрации распределяемых веществ никогда не достигаются. Степень отклонения реальной концентрации от равновесной и представляет собой движущую силу диффузионных процессов. Для получения однородной плотной бетонной смеси необходимо интенсифицировать диффузионные процессы, устранить диффузионные ограничения.

2.8.2. В/Ц-отношение

Как мы показали ранее, при взаимодействии с водой портландцемент ведёт себя как самоорганизующаяся динамическая система и процесс гидратации носит колебательный характер. Динамика портландцемента как самоорганизующаяся система определяется исключительно минералогическим и гранулометрическим составом, а также структурой и состоянием воды. Поэтому динамические свойства портландцементов могут изменяться. Твердение бетона без химического взаимодействия минералов портландцемента с водой невозможно. Высокая плотность цементного камня и текстура бетона, имеющие решающее значение для его долговечности, это такое состояние, когда всё межзерновое пространство бетона заполнено не воздухом, а водой, обеспечивающей длительный гетерогенный радикальный процесс образования ГСК и твердения, зёрна которого в минимально возможной степени раздвинуты плёнками воды. Отсутствие воды в межзерновых пространствах, незаполненных цементным тестом, создаёт неблагоприятные условия для структурообразования

цементного камня. Однако вода, введённая сверх количества, необходимого для гидратации, начинает участвовать в коррозионных химических процессах и это приводит к снижению прочности бетона и в конечном итоге к разрушению структуры. На процессы схватывания и твердения накладывается множество технологических факторов: водоцементное отношение В/Ц, активность цемента («свежесть»), технология бетонных работ, природа и концентрация добавок и др. факторы. Особенно большое значение имеют качество, количество и распределение воды в бетонной смеси. Вода не должна содержать химические соединения и примеси, которые могут изменять сроки схватывания и твердения в такой степени, что это скажется на условиях работы, тормозить твердение, снижать морозостойкость, повышать водо- и газопроницаемость, вызывать деструктивные процессы в цементном камне.

Для затворения бетонных смесей пригодны грунтовые, речные, озёрные воды с рН в диапазоне от 4 до 12,5 и содержанием сульфатов от 500 до 2700 мг/дм³. Зёрна цемента дефектны и имеют разные размеры, поэтому скорость процесса взаимодействия их с водой различна. Если зёрна цемента имеют размер меньше 30 мкм, то они могут удерживать в своей массе количество воды, равное 1,65 мг. Такое неоднородное распределение воды в бетонах является причиной неоднородности других строительно-технических свойств бетона. В/Ц-отношение определяет раздвижку зёрен цемента, а также соотношение между концентрацией радикалов \dot{N} и \dot{OH} и ионов H^+ и OH^- . В/Ц-отношение должно быть таким, чтобы концентрация ионов H^+ , которые разрыхляют структуру, не превышала концентрацию свободных атомов водорода \dot{N} и свободных радикалов \dot{OH} , которые делают поверхность частиц радикальной и обуславливают процесс схватывания.

Такое соотношение активных частиц наблюдается при оптимальном значении В/Ц=0,26...0,27. При В/Ц=0,26...0,26 расстояние между радикальными частицами вяжущих сокращается до межатомных расстояний. Чем больше концентрация образующихся радикальных центров на поверхности частиц, тем больше степень химического взаимодействия между радикальными частицами и меньше пористость образующейся после схватывания и твердения структуры.

При приготовлении бетонной смеси используются компоненты с разной степенью дисперсности. Портландцемент – неоднородно-дисперсный компонент, песок и заполнитель в грубодисперсном состоянии, а вода берётся как сплошная среда. Поскольку химическая реакция протекает между тонкодисперсным материалом – портландцементом, то и вода должна быть в тонкодисперсном состоянии.

Существует несколько способов диспергирования воды:

- а) неоднородное и не достаточное диспергирование частицами портландцемента, песка и заполнителя;
- б) более тонкое диспергирование полимерными добавками суперпластификаторов и гиперпластификаторов;
- в) диспергирование до парообразного состояния; в паре вода находится в виде реакционноспособных кластеров;
- г) микрокапсулирование воды в плёнках органических олигомеров типа поливинилового спирта или поливинилацетата.

В микрокапсулах вода, будет находиться в виде наночапель и реакция между такой водой и частицами портландцемента, будет протекать локально и более эффективно. Малые размеры микрокапсул воды способствуют однородности смешения.

Между водой, составляющей ядро микрокапсулы и частицами портландцемента возможен массообмен за счёт диффузии сквозь оболочку микрокапсулы. Это открывает новые пути регулирования скорости реакции гидратации с участием закапсулированной воды. До введения в бетонную смесь вода должна быть предварительно диспергирована до наносостояния. Степень дисперсности такой воды хотя бы приблизительно должна быть такой же, как степень дисперсности минералов. Это позволит значительно уменьшить количество воды затворения. Гиперпластификаторы способствуют этому в большей степени, чем суперпластификаторы. По нашему предположению, хорошими диспергаторами воды должны быть краун-соединения. Краун-соединения – это макроциклические эфиры, получаемые путем циклической конденсации пирокатехина, резорцина, гидрохинона с другими органическими соединениями. Макроциклические эфиры имеют полости в макромолекулах, куда могут входить молекулы воды, и вода также могла быть частично диспергирована. Ниже представлены схемы молекул краун-эфиров (рис. 2.2).

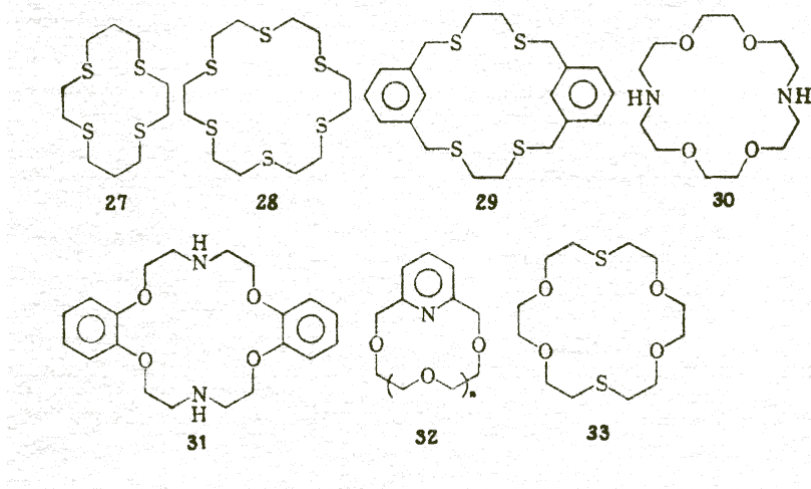


Рис. 2.2. Структурные формулы типичных краун-эфиров [37]

2.8.3. Пористость

При формировании и твердении бетона в его объёме образуется поровое пространство, обусловленное химическими, физико-химическими, физико-механическими, процессами, протекающими в структуре затвердевшего бетона в зависимости: от минералогического состава и дисперсности цемента, В/Ц-отношения, гранулометрии, формы заполнителей, соотношения компонентов бетона, технологии приготовления бетонной смеси и условий её твердения. Пористость бетона составляется из микро- (капилляры с $r < 10^{-5}$ см) (100нм) и макропористости (капилляры и поры с $r > 10^{-5}$ см) (>100 нм) цементного камня, а также пористости заполнителя. Поры считаются капиллярами, если поверхность жидкости в них имеет вогнутый или выпуклый мениск. По Лыкову [37] материал является капиллярно-пористым телом, когда его капиллярный потенциал, определяемый потенциальной энергией капиллярных сил к единице массы жидкости, значительно больше потенциала поля тяжести. Если капиллярный потенциал сравним с потенциалом поля тяжести, то тело называется просто пористым. Поры имеют неправильную и сложную форму, определяемую формой структурных элементов твёрдой фазы бетона. Для сравнительной характеристики бетонов разного состава принимают, что поры имеют цилиндрическую форму с диаметром, одинаковым по всей длине. Поровое пространство характеризуют тремя параметрами: объёмом пор v (см^{3/2}), удельной поверхностью пор $S v$ (см^{2/2}) и средним размером диаметра пор D_{cp} (см). Все параметры связаны зависимостью

$$D_{cp} = \frac{4v}{S}.$$

Пористость затвердевшего бетона представлена хаотически распределёнными капиллярами переменного сечения с размерами от $(2 - 4) \cdot 10^{-7}$ до 10^{-2} см и отдельными порами с диаметром от 10^{-2} до 0,5 см, образовавшимися в результате вовлечения воздуха при перемешивании и укладке бетонной смеси [38]. Общий объём пор в затвердевшем цементном камне составляет от 8 до 35% [38]; в плотном бетоне 6-20% [38]; в бетонах с искусственной пористой структурой пористость может достигать до 75-85% [38]. Средний диаметр пор в цементном камне изменяется от $4 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ см [38,40,41].

Удельная поверхность микрокапилляров и пор возрастает при увеличении В/Ц-отношения. Одновременно увеличивается проницаемость цементного камня [38,40,41]. Однако по параметрам пористости бетона можно только приблизительно судить о возможной степени его проницаемости. Для такого пористого тела как бетон с сообщающимися капиллярами

переменного сечения проницаемость, как это показано в работе [38] характеризуется наименьшим диаметром каналов, а не средними размерами больших и малых сообщающихся пор. Проницаемость – это прохождение газа или жидкости через бетон и другой пористый материал.

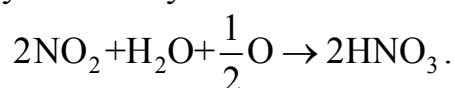
Бетон – гидрофильный материал, хорошо смачивается водой. Вода, находящаяся в капиллярах, имеет вогнутый мениск и давление насыщенного пара над ним меньше, чем над плоской поверхностью, то есть $P_{нас}$ меньше атмосферного давления. Это приводит к возникновению перепада давления у поверхности капиллярно-пористого тела – бетона, вследствие чего происходит перемещение газа или жидкости через поры и капилляры или через отдельные неплотности бетона в направлении от большего давления к меньшему.

В работе [38] показано, что широкий диапазон величин проницаемостей, охватывающий почти 20 порядков, характеризуется наличием нескольких различных механизмов проникновения газов через материалы. Проникновение через металлы связано с взаимодействием газа с металлом и с диссоциацией молекул газа. Проницаемость неорганических стёкол, полимеров, жидкостей характеризуется большей частью наличием неспецифической активированной диффузии молекулярного типа. Механизм проникновения газов через такие микропористые тела, как керамика и кожа, имеет в своей основе молекулярный кнудсеновский или вязкостный пуайзелевский поток газа. Процесс переноса газов и жидкостей через бетон является фазовой проницаемостью, так как фазовое состояние вещества в бетоне и вне бетона одинаково. Фазовая проницаемость бетона описывается законами Кнудсена и Пуайзеля. Наличие самых разнообразных пор и капилляров в структуре бетона позволяет считать, что проницаемость бетона будет характеризоваться различными механизмами переноса газа и жидкости. В бетоне есть пары различного размера, поэтому одновременно могут действовать различные механизмы переноса газа.

Газопроницаемость бетона характеризуется молекулярной диффузией, вязкостным пуайзелевским и молекулярным кнудсеновским потоками. Деление газопроницаемости на три группы является условным, так как механизм газопроницаемости бетона зависит от давления.

В поры и капилляры бетона проникают из атмосферы такие газы, как кислород, оксиды азота NO и NO₂, оксид серы (IV)SO₂, CO₂, CO, H₂S и углеводороды.

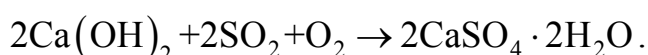
Независимо от механизма проникновения газов в объём бетона все они вступают в химическое взаимодействие с растворимыми компонентами цементного камня. NO₂ реагируя с водой, содержащейся в порах, и с кислородом, даёт азотную кислоту



Образовавшаяся азотная кислота далее взаимодействует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и другими основными оксидами структуры бетона с образованием растворимых нитратов, которые вымываются из структуры бетона и она становится рыхлой.

Газы CO и NO являются хорошими лигандами и образуют с катионами Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} и др. комплексные соединения, которые расширяют структуру бетона, что приводит к образованию микротрещин. Растворимые в воде Na_2O и K_2O реагируют с CO_2 с образованием растворимых Na_2CO_3 и K_2CO_3 , которые вымываются из структуры бетона.

Между $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SO_2 и O_2 протекает реакция



Образовавшийся гипс может вступать в реакцию с трёхкальциевым алюминатом, образуя расширяющий структуру бетона этtringит. H_2S образует с компонентами цементного камня, как растворимые сульфиды, Na_2S , K_2S так и нерастворимые – CaS , MnS , MgS , Cr_2S_3 и др.

Изложенное позволяет утверждать, что пористость бетона, предназначенного для несущих конструкций, работающих под нагрузкой, уменьшает долговечность его структуры, вследствие протекания химической и физико-химической коррозии, уменьшения морозостойкости и трещиностойкости, прочности. Мы показали, что поры в твёрдых телах, в том числе и в бетоне, делятся на макропоры с радиусом более 100-200 нм ($r > 10^{-5}$ см); мезапоры с радиусом от 15 до 100 нм и нанопоры с радиусом менее 1.5 нм. Роль узких и широких пор различна. В узких порах (нанопорах) вода не замерзает и бетон морозостоек. В широкие поры легко проникает вода. При проникновении ее вовнутрь пористой структуры бетона, бетон расширяется. При уменьшении влажности воздуха протекают обратные процессы: вода движется по порам, выходя из них и структура бетона сжимается. Эти расширения и сжатия бетона малы, но даже малые изменения объёма могут привести к разрушению бетона. Поэтому только широкие поры ответственны за те разрушения бетона, которые вызываются увеличением объёма при превращении жидкой воды в лёд.

Для уменьшения пористости, а значит и проницаемости необходимо, чтобы способ уплотнения бетонной смеси соответствовал подвижности смеси. Для получения плотных конструкций необходимо тщательное уплотнение бетонной смеси при минимальной её подвижности, допускаемой способом уплотнения. Хорошие результаты даёт вибрирование с пригрузом. Эффективны высокочастотные и двухчастотные вибраторы и виброустановки [5].

Необходимо определять оптимальное время вибрирования, так как в зависимости от подвижности бетонной смеси и исходного В/Ц-отношения это время может быть различным. Большое влияние на проницаемость бетона оказывает заполнитель. Как показано в работе [3] наиболее плотная схема упаковки заполнителей теоретически представляется в виде пространства, заполненного шарами или многогранниками, свободные места между которыми заняты соответственно более мелкими шарами или многогранниками. Эти схемы заполнения пространства основаны на использовании частиц заполнителя с уменьшающимися диаметрами. Плотность такой системы стремится к плотности заполнителя. В технологии при использовании фракционированных заполнителей, а также в результате влияния других факторов, например, неправильная форма частиц заполнителей, расслаивание бетонной смеси при укладке, получение бетона теоретической плотности не представляется возможным. Применение «прерывистой» гранулометрии заполнителей, когда смесь составлена только из некоторых фракций заполнителей, не даёт дополнительных преимуществ. В работах [25,28] предложен «модуль эффективности», представляющий собой объём цементного теста, приходящийся на единицу объёма бетонной смеси заданной подвижности, необходимый для заполнения межзерновых пустот и обволакивания поверхности частиц заполнителя.

Выбор оптимальных бетонных смесей может производиться для заполнителей, как с непрерывным, так и с прерывистым зерновым составом.

Большое значение для повышения плотности структуры и уменьшения проницаемости имеет прочность зоны контакта между заполнителем и цементным камнем [43]. При использовании плотных заполнителей из гранита, кварцевого песка контактные слои в цементном камне обладают более высокой прочностью, чем в объёме. При использовании пористых пород – известняка, доломита контактные слои имеют прочность меньшую, чем в объёме.

Для уменьшения проницаемости необходимо применять заполнитель из плотных горных пород. В качестве заполнителей, уменьшающих проницаемость бетона следует использовать базальт, доломит, порфир, андезит в сочетании с портландцементом.

2.8.4. Прочность

На основании вышеизложенного можно перечислить основные факторы, обеспечивающие прочность структуры бетона:

а) Химическая связь, ковалентно-ионная между атомами кремния и кислорода и преимущественно ионная между остальными атомами структуры.

б) Наличие в структуре линейных дефектов-дислокаций, которые понижают прочность структуры.

При приложении нагрузки к бетону скольжение атомных плоскостей начинается на дислокациях. Беспрепятственное прохождение дислокаций под действием приложенного напряжения приводит к появлению микротрещин. Дислокации обладают энергией от $4,80657 \cdot 10^{-16}$ до $4,80657 \cdot 10^{-15}$ кДж/моль. Поэтому под действием дислокаций могут разрываться химические связи в кристаллической решётке. Бетоны, обладающие большой плотностью дислокаций, структуры термодинамически неравновесные и химически активны. Встречая на своём пути нанопоры, дислокации останавливаются и рассасываются. Плотность дислокаций в бетонах не должна превышать 10^{13} см⁻², в противном случае бетон как прочная структура невозможен.

в) Размеры наночастиц L_d и гранулометрическая неоднородность структуры. Чем меньше размеры наночастиц, тем более когерентно они связаны с другими фазами структуры. Наночастицы, кристаллиты, зерна ориентированы относительно друг друга произвольно, под разными углами.

При приложении напряжения происходит скольжение дислокаций вдоль границ этих элементов микроструктуры, но направления скольжения разные. Начавшиеся под действием приложенного напряжения скольжение в данном элементе, не распространяется на соседние элементы, поскольку они имеют другую пространственную ориентацию. Когда элементы структуры сильно разориентированы, то при приложении внешнего напряжения происходит интерференция сдвиговых перемещений дислокаций и их затухание. Такая интерференция упрочняет структуру бетона.

г) Наличие в структуре плоских поверхностных дефектов по границам элементов микроструктуры, представляющих собой области нарушений решётки. В этих областях концентрируются атомы и молекулы примесей. Под влиянием приложенного напряжения в этих областях может осуществляться вид пластической деформации, напоминающий вязкое течение.

д) Микронапряжения в кристаллических решётках выделяющихся фаз, вызванные внедрением примесей в элементарные ячейки. Чем больше различие радиусов атомов примесей и основной фазы, тем меньшая концентрация примесей вызывает изменения параметров решётки и тем больше микронапряжения.

е) Наличие метастабильных выделений. Чем меньше кристаллы этих выделений и чем более когерентно они связаны с матрицей твёрдого раствора, тем больше величина упругих напряжений и больше упрочнение. Мелкозернистая структура с различной ориентацией зёрен обладает лучшими механическими свойствами и большей прочностью.

ж) Разность плотностей образовавшихся фаз. Чем больше разность плотностей, тем больше упругие напряжения между фазами. Выделение из структуры бетона образований в виде пластинок, призм, волокон, игл, сеток, также приводит к возникновению упругих напряжений, упрочняющих структуру бетона.

з) Образование в структуре бетона нейтральных в химическом плане фаз. Вода, входящая в состав ГСК, выравнивает силу слабой поликремниевой кислоты с более сильным основанием $Ca(OH)_2$.

и) Образование фаз, имеющих волокнистую структуру и слоистую структуру. Вода, находящаяся между слоями делает бетон пластичным материалом.

к) Возможность протекания химических и физико-химических превращений в структуре бетона при механическом воздействии. Фазы, образующиеся в цементном камне, метастабильны. При действии на цементный камень нагрузки, механическая энергия превращается в химическую, и хотя бы одна из фаз с одной плотностью может перейти в фазу с другой плотностью, возможно меньшей, и тогда эта фаза способна закрыть микротрещины в структуре бетона. Возрастание химической активности фаз при механическом воздействии происходит в результате образования дефектов кристаллической решётки, в том числе и дислокаций.

л) Введение в бетон атомных примесей, легирующих его структуру и взаимодействующих с дислокациями, «замораживая» их. Это всегда упрочняет структуру бетона. В период эксплуатации бетона в его структуре происходит накопление дислокаций, которое при достижении практической плотности дислокаций, может разрушить бетон. Легирующие добавки должны создавать не только барьер для движения дислокаций, но и взаимодействовать с ними, понижая их энергии. Легирующие добавки, поглощая энергию дислокаций, повышают устойчивость структуры бетона. Легировать структуру могут только добавки неорганического происхождения. Добавки типа апротонных кислот образуют с компонентами бетонной смеси нестехиометрические соединения включения, которые упрочняют структуру.

Таким образом, прочность бетонов зависит от очень большого количества химических, физико-химических и технологических факторов. Можно говорить о функциональном пространстве прочности в зависимости от этих факторов. Построение функционального пространства распределения прочности в зависимости от тех или иных параметров позволит сознательно выбирать цемент для получения бетонов той или иной прочности [44].

2.8.5. Трещиностойкость

Этот фактор в значительной степени повышает долговечность бетона. Ранее нами было показано, что накопление дислокаций в структуре бетона является причиной возникновения микротрещин. Микротрещины образуются в процессе структурообразования только в цементном камне и не образуются в заполнителе, так как прочность его выше. На дальнейшее развитие микротрещин оказывают влияние технологические факторы.

Одна из главных технологических причин является усадка бетона. Различают следующие виды (пластическая или первичная); влажностная после схватывания; карбонизационная; термическая. Наиболее существенное влияние на трещинообразование оказывает влажностная усадка после схватывания, связанная с удалением воды из бетонной смеси в процессе твердения в воздушно-сухих условиях. Этот вид усадки вызывает появление в структуре внутренних напряжений и деформаций, приводящих к увеличению микротрещин до макротрещин. Усадку можно уменьшить введением в цемент тонкомолотых добавок, удерживающих воду, что препятствует усадке. Такой же эффект даёт введение в бетонную смесь пластифицирующих и воздухововлекающих добавок. Уменьшает усадку и максимальное наполнение объёма бетона заполнителем. Практика, однако, показывает, что цементы с приблизительно одинаковыми показателями усадки значительно различаются по трещиностойкости. Следовательно, есть и другие факторы, оказывающие влияние на трещиностойкость.

Установлено, что медленно твердеющие цементы обладают меньшей склонностью к трещинообразованию. Это объясняется большей полнотой химического взаимодействия минералов портландцемента с водой. Чем больше время твердения, тем больше глубина протекания реакций гидратации минералов, тем меньше их химическая активность по отношению к окружающей среде и меньше свободная энергия сложной динамической системы-бетона. Неполнота химического взаимодействия частиц минералов с водой, некогерентная связь образовавшихся фаз, обусловленная отсутствием кристаллохимического соответствия между фазами, уменьшают трещиностойкость бетона. На один из главных факторов трещиностойкости бетонов – предельную растяжимость, можно оказывать влияние небольшим количеством добавок поверхностно-активных веществ, особенно в условиях переменной влажности. Увеличение В/Ц-отношения с 0,37 до 0,55 повышает трещиностойкость мелкозернистого бетона, и тем интенсивнее, чем меньше тонкость помола цемента.

2.8.6. Ползучесть

Это свойство цементного камня необратимо деформироваться под влиянием длительно действующих в нём напряжений, возникающих при

действии внешних нагрузок, а также усадки и других факторов. Ползучесть бетонов может играть как положительную, так и отрицательную роль. В массивном бетоне ползучесть способствует уменьшению растягивающих напряжений. В железобетонных колоннах и балках ползучесть уменьшает напряжения в бетоне и повышает их в арматуре, способствует повышенному прогибу железобетонных конструкций, работающих на изгиб, и уменьшает, предварительное напряжение, стали в преднапряжённых элементах.

Ползучесть бетонов зависит от многих факторов, в первую очередь от В/Ц-отношения. При В/Ц, меньших 0,45...0,40, она меньше; при В/Ц, равных 0,45...0,60, ползучесть возрастает прямо пропорционально. Более высокие значения В/Ц оказывают меньшее влияние на ползучесть. Волженский полагает, что линейная ползучесть, являясь следствием упруго-вязкого трения цементного камня под действием возникших в нём длительно действующих напряжений, зависит в первую очередь от степени дисперсности новообразований – гидросиликатов кальция. При прочих равных условиях, чем меньше размеры частичек ГСК, тем больше их удельная поверхность и тем сильнее выражена ползучесть. От этих же факторов зависит и плотность дислокаций, Чем меньше размеры блоков мозаики, тем она больше. Ползучесть – явление дислокационное. Под действием внешних нагрузок возникает пластическая деформация, приводящая к увеличению плотности дислокаций и повышению энергии системы. Бетон как динамическая система освобождается от дислокаций, и они начинают перемещаться, выходя на поверхность изделия. Это приводит к изменению структуры, блоки мозаики укрупняются, укрупняются и зёрна.

Понижается дисперсность частиц ГСК. Пониженная дисперсность способствует уменьшению деформаций ползучести вследствие увеличения жёсткости системы. Укрупнение зёрен структуры способствует также уменьшению содержания вредной для неё адсорбционно и капиллярно связанной воды. При пропаривании при 80...100°C, а также при обработке цементных растворов и бетонов паром под давлением в автоклавах увеличивается скорость диффузии атомов, вследствие чего образуются более крупные блоки и зёрна новообразований, и плотность дислокаций в структуре становится меньше. Именно поэтому величина деформаций ползучести и усадка для этих изделий меньше. Наличие в бетонах воды, не связанной химически с атомами структуры, также способствует увеличению деформации ползучести. Физически связанная вода разрушает структуру бетона и увеличивает в ней плотность дислокаций. С физико-химической точки зрения регулировать величину деформаций ползучести можно, регулируя величину плотности дислокаций и уменьшая содержание физически связанной воды.

2.8.7. Водостойкость

Основными факторами, влияющими на водостойкость строительных материалов, в том числе и бетонов, являются: растворимость в воде веществ, образующих материал, и расклинивающее действие молекул воды.

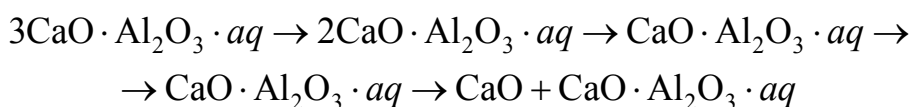
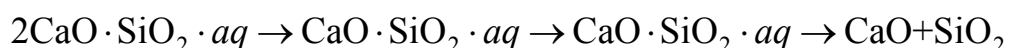
Мерой водостойкости является коэффициент размягчения численно равный отношению прочности образца, насыщенного водой, к прочности сухого образца

$$K_{\text{разм}} = \frac{R_{\text{нас}}}{R_{\text{сух}}}$$

Значение $K_{\text{разм}}$ изменяется в пределах от 0 до 1. Если $K_{\text{разм}} \geq 0,8$ то материал водостоек.

Водостойкость цементных бетонов зависит от растворимости гидратированных новообразований цементного камня, прочности контактного слоя «вяжущее-заполнитель», а также водостойкости заполнителей.

Выщелачивание бетона по Москвину происходит сначала за счёт растворения и вымывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а затем за счёт гидролиза других минералов бетона



Установлено, что потере цементным камнем 10% CaO прочность снижается на 10%; при потере 20% CaO – на 25%; при потере 33% CaO наступает полное разрушение. Эти данные являются доказательством того, что прочность бетона преимущественно обеспечивается наличием в их структуре кальциевых полиэдров CaO_n . Авторы работы [1, 2] рекомендуют следующие меры предупреждения растворения компонентов бетона с последующим их выщелачиванием:

а) создание бетонов повышенной плотности за счёт уменьшения В/Ц-отношения и интенсивного виброуплотнения;

б) использование цементов с ограниченным содержанием алита C_3S ;

и) введение в портландцемент или бетонную смесь природных микрокристаллических силикатных добавок – трепела, диатомита, инфузорной земли, вступающих в химическую реакцию с известью с образованием дополнительного количества ГСК, что позволит свести к минимуму деструктивные процесс, протекающие в цементном камне бетонов.

2.8.8. Морозостойкость

Это способность бетонов противостоять многократной смене замораживания и оттаивания в насыщенном водой состоянии. Систематическое совместное действие воды и низких температур может вызвать быстрое разрушение бетона, если не принять соответствующие меры по обеспечению его долговечности. Разрушение бетона при попеременном замораживании и оттаивании вызывается расклинивающим действием воды, содержащейся в порах и капиллярах его структуры. Вода, превращаясь из жидкого состояния в лёд, увеличивается в объёме на 9,2% и это при определённых условиях вызывает появление напряжений в бетоне. При этом разрушение вызывает не образовавшийся лёд, а давление выжимаемой им воды в тех капиллярах, где оно превышает критическое, соответствующее прочности бетона на растяжение. Величина этого давления связана с длиной капилляров и с проницаемостью бетона. Предельная длина капилляров не должна превышать 200 мкм. Уменьшение длины капилляров обеспечивает получение бетона с особо высокой непроницаемостью, равной 10^{-16} см².

Для повышения долговечности бетона, следовательно, необходимо создание системы из большого числа мелких пор, в которых может обжиматься часть воды при замораживании бетона. Если расстояние между порами в цементном камне не превышает предельного, то напряжение в структуре остаётся ниже разрушающего и бетон является морозостойким.

Деструктивные процессы, протекающие при колебаниях отрицательных температур, объясняются различием коэффициентов температурного расширения компонентов бетона и льда. Установлено, что в цементном камне с вовлечением в его поры воздухом при замораживании в насыщенном водой состоянии происходит усадка, а не расширение. Это объясняется тем, что вода в тонких капиллярах замерзает при более низкой температуре, чем в крупных, поскольку давление насыщенного пара в них тем ниже, чем меньше их радиус. Если вода в капиллярах находится в переохлаждённом состоянии и не замерзает при температуре ниже нормальной температуры её замерзания, то обладает иной свободной энергией, чем лёд, так как энтропия воды больше энергии льда.

Так как новообразование льда начинается в крупных порах, то в результате различной энтропии и свободной энергии воды и льда возникает давление воды, которое называется «осмотическим». Осмотическое давление обуславливает появление растягивающих напряжений, которые могут вызвать разрушение бетона. Основными факторами, от которых зависит морозостойкость, являются: количество и характер пор; степень водонасыщения; температура замерзания; скорость замораживания и оттаивания.

Горчаков различает следующие виды разрушения бетонов при замораживании:

1. Поверхностное разрушение, вызванное миграцией влаги в бетоне, направленной к охлаждаемой поверхности. Визуально это проявляется в виде шелушения, переходящее в отслаивание.

2. Постепенное разрыхление бетона, сопровождаемое увеличением объёма его структуры, повышением водопоглощения, снижением прочности и модуля упругости. Вызывается большой капиллярной прочностью бетона.

3. Местное или очаговое разрушение бетона. Вызывается неоднородностью бетонной смеси, её расслоением, наличием неморозостойкого заполнителя и комков глины.

4. «Взрывное», внезапное разрыхление бетона, происходящее через 100-200 циклов замораживания и приводящее к понижению прочности и модуля упругости. Вызывается повышенной усадкой тонкомолотых быстротвердеющих цементов.

5. Растрескивание пропаренного бетона помещённого в зону переменного уровня морской воды сопровождается распадом бетона на отдельные куски. Количественной структурной характеристикой, позволяющей прогнозировать морозостойкость бетона, является коэффициент морозостойкости $K_{\text{мрз}}$:

$$K_{\text{мрз}} = \frac{B_0}{B_{\text{нас}}},$$

где B_0 – водопоглощение бетона, % по объёму; $B_{\text{нас}}$ – водонасыщение бетона в вакууме, % по объёму. Если $K_{\text{мрз}} \leq 0,85$ – бетон морозостойкий.

Использование заполнителей, имеющих температурный коэффициент линейного расширения, сильно отличающийся от такового у цементного камня, вызывает при колебаниях отрицательных температур напряжения, достигающие предела прочности бетона.

Авторы работы [1, 2] предлагают следующие меры для повышения морозостойкости бетонов:

1. Необходимо учитывать минералогический состав портландцемента; применять портландцемент с содержанием $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, не менее 45 ÷ 55%, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – в пределах 3-9%; с удельной поверхностью 3000...4500 $\text{см}^2/\text{г}$; низким содержанием свободных оксидов CaO , MgO , K_2O , Na_2O .

2. Готовить бетонные смеси с $\text{В/Ц} \leq 0,5$ для уменьшения их водосодержания, при этом и цемент и заполнитель должны иметь низкую водопотребность.

3. Применять заполнители из плотных, прочных и морозостойких пород.

4. Вводить пластифицирующие, гидрофобизирующие и воздухововлекающие добавки. При этом следует учитывать химическую природу и молекулярную массу воздухововлекающих добавок. Каждый процент вовлечённого воздуха снижает прочность ~ на 5%. Это снижение компенсируется уменьшением В/Ц-отношения вследствие пластифицирующего действия воздушных пузырьков.

2.8.9. Коррозия бетонов

Это деструкция (разрушение) бетона под действием агрессивных химических и электрохимических процессов. Коррозия – это разрушение структуры бетона, потеря её сплошности, накопление разорванных атомных и иных связей. Коррозия протекает в атмосфере, почвах и грунтах, в водной среде, в растворах кислот, солей и щелочей, а также в комбинированных средах в сочетании с электрическим током, световыми и радиационными излучениями.

Коррозия – это главный фактор, который уменьшает долговечность бетонов и других строительных материалов, поэтому бетон необходимо защищать от воздействия агрессивной окружающей среды.

Мерой предупреждения коррозии является:

а) создание бетонов повышенной плотности при правильном выборе цемента и учёта свойств компонентов агрессивной окружающей среды, в которой будет эксплуатироваться сооружение из данного бетона;

б) применение портландцемента без минеральных добавок, так называемый шиферный цемент. Бетон на таком цементе щёлочестоек;

в) гидроизоляция поверхности сооружения из бетона с применением кислотостойких гидроизоляционных материалов (оклейка, облицовка, пропитка) и облицовка керамическими кислотоупорами с целью защиты бетона от воздействия неорганических кислот;

г) введение в бетонную смесь минеральных микрокристаллических силикатных добавок, трепела, диатомита, инфузорной земли, для связывания свободной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с целью получения дополнительного количества ГСК и сведения к минимуму деструктивных процессов, протекающих в цементном камне бетона;

д) понижение проницаемости бетонных сооружений и конструкций после их изготовления следующим способом:

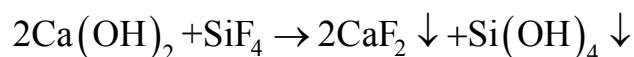
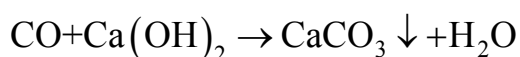
1. Кольматацией или заполнением порового пространства бетона с целью уплотнения структуры путём пропитки. Пропитанные изделия обладают практической непроницаемостью и долговечностью, стойкостью к действию агрессивных сред и мороза. Пропитку производят органичес-

кими веществами, битумом для железобетонных свай, лаком этиноль моностиролом, который полимеризуется в порах бетона, карбамидными смолами, растворёнными в дихлорэтаноле и др. полимерными материалами.

2. Покрытием поверхности бетона материалами, имеющими меньшую проницаемость, чем бетон, при этом поровое пространство не изменяется, но покрытия создают практически непроницаемые слои.

3. Уплотнение бетона, заделка трещин методом цементации. Для этого приготавливают растворы цемента с водой с В/Ц-отношением, равным от 0,6 до 10-15. Цементный раствор нагнетают, двумя способами: с помощью прижимных плит и инъектирования с помощью инжектора, который заделывается в высверленное в бетоне отверстие. Нагнетание производят при давлении от 2 до 100 атм.

4. Заполнение пор бетона газами, вступающими в химическую реакцию с компонентами бетона и образующими труднорастворимые соединения, заполняющими поры. В качестве таких газов используют диоксид углерода CO_2 , SiF_4 . Идут реакции:



Обработка бетона тетрафтором кремния SiF_4 позволяет увеличить прочность в 1,5 ÷ 2 раза, значительно увеличить плотность и стойкость бетона в сульфатной и кислой средах.

5. Нанесение неорганических покрытий на бетон с целью снижения его проницаемости. Для этого применяют натриевое и калиевое растворимое стекло с высоким значением кремнезёмистого модуля ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ или $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$; $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,8 - 3,0$; $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 2,5$). В качестве отвердителей используют кремнефторид натрия Na_2SiF_6 , а в качестве заполнителей используют минеральные порошки кислотостойких горных пород кварца, диабаз, андезита, гранита и др. В качестве наполнителя используется высокодисперсный природный материал – маршаллит. Используются и другие многочисленные составы.

6. Нанесение покрытий вяжущих на основе серы и глетоглицериновой смеси. Вяжущее на основе серы получают смешиванием комовой серы (58-60%), кислотостойкого наполнителя (38-40%) и пластификатора в виде тиоколорезинита (1,2%) или нафталина (4%). Покрытие отличается повышенной водостойкостью, кислотостойкостью, но слабой стойкостью к основаниям щелочных металлов.

7. Гидрофобизация поверхности бетона. Бетонные изделия пропитывают гидрофобизаторами в качестве временной защиты, так как срок действия гидрофобизаторов не превышает нескольких лет. Гидрофобизирующие вещества должны отвечать некоторым условиям. Глубина

проникновения гидрофобизатора должна быть максимально возможной. Водоотталкивающие свойства гидрофобизатор должен проявлять быстро, чтобы гидрофобный слой не был смыт осадками после нанесения; гидрофобизатор должен позволять производить обработку поверхности при отрицательных температурах. Гидрофобный слой не должен пропускать воду, но должен пропускать водяные пары. Гидрофобная плёнка не должна окрашивать поверхность. Этим условиям отвечают кремнийорганические соединения, среди которых следует отметить растворы алкилхлорсиланов (метилтрихлорсилан, этилтрихлорсилан и др.) в органических растворителях – керосине, толуоле, ксилоле и др. В своё время Воронков, Долгов и Шабарова предложили для гидрофобизации бетона 3-15%-е растворы полиорганосилоксанолов в толуоле, ксилоле, ацетоне и др. растворителях. Эти соединения имеют формулы: $RSiCl_3$, R_2SiCl_2 , где $R = CH_3$, C_2H_5 , C_4H_9 , C_6H_5 и др. Смесь извести и полиметилхлорсилана значительно снижают водонепроницаемость бетона. Предложено много других составов.

8. Нанесение покрытий, химически реагирующих с цементным камнем. Растворы, химически взаимодействующие с бетоном, образуют защитную плёнку с более длительным сроком действия, чем гидрофобные покрытия. Авторами работы предложены долговечные защитные цементно-полимерные покрытия на основе «криптогетерогенных» водорастворимых полимеров.

9. Высокие водозащитные свойства цементно-полимерных покрытий обусловлены набуханием полимерных плёнок в водной среде, что приводит к кольматации пор и капилляров цементного камня, а, следовательно, и повышению водонепроницаемости. Берутся тонкомолотые сухие смеси, которые для повышения долговечности цементных покрытий на их основе, подвергают гидрофобизации кремнийорганическими соединениями с $pH \geq 10$. В качестве дисперсионной среды для затворения сухих смесей используются водные растворы «криптогетерогенных» гидроксилсодержащих полимеров, например, поливиниловый спирт.

Перечисленные выше факторы взаимосвязаны между собой, поэтому любой из них можно взять в качестве критерия для оптимизации свойств бетонов и других строительных материалов.

Однако при этом другие факторы будут скрыты, и поскольку все факторы связаны, то оптимизация по одному фактору не даст надёжных необходимых результатов [55, 56, 52, 44].

Глава 3. РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

3.1. Понятие фазы, компонента и степени свободы

Прежде чем перейти к рассмотрению условий фазового равновесия гетерогенных систем, следует уточнить основные понятия: что такое фаза, что такое число компонентов и что мы понимаем под числом степеней свободы. *Фаза* – это совокупность гомогенных частей системы, которые имеют одинаковый химический состав и физические свойства, которые отделены от других частей системы поверхностями раздела. Нельзя отождествлять понятия «твердое тело» и «твердая фаза». Твердое тело может состоять из нескольких фаз. Фаза – это форма существования химического соединения в твердом агрегатном состоянии. Например, смесь кварца и *тридимита* является двухфазной системой, несмотря на одинаковый химический состав, так как механические, электрические и химические свойства их различны. Или возьмем насыщенный раствор поваренной соли, кроме жидкой фазы – раствора – будем иметь еще кристаллы NaCl, и в этом случае мы вынуждены говорить о двух фазах.

Вещества, которые входят в состав системы и которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее, называются *составляющими веществами*. Например, насыщенный раствор NaCl. Вода и кристаллы NaCl являются составляющими систему веществами, так как самостоятельно вне системы существовать могут.

Компонентами называются такие составляющие, наименьшего числа которых достаточно для того, чтобы построить любую фазу в системе, находящуюся в равновесии. Подсчет числа компонентов, образующих систему, производится следующим образом. Если вещества, входящие в состав системы, между собой химически не взаимодействуют, то равновесие в смеси может быть достигнуто при любых концентрациях каждого из составляющих веществ. В этом случае число компонентов системы равно числу составляющих веществ. Например, в смеси, состоящей из газообразных H_2 , He и Ar, число компонентов равно трем. При наличии химического взаимодействия между веществами, образующими систему, с каждым уравнением, связывающим концентрации компонентов, число компонентов уменьшается на единицу. В этом случае число компонентов равно наименьшему числу веществ, из которых может быть образована каждая фаза системы, за вычетом числа уравнений, связывающих концентрации этих веществ. Возьмем систему из $CaCO_3$, CaO и CO_2 . В такой системе, при определенной температуре, возможна реакция: $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$. Число компонентов в этой системе равно: $3 - 1$, где 3 – число составляющих веществ; 1 – число уравнений, связывающих эти вещества.

В системах с химическим взаимодействием при одинаковом числе составляющих и одинаковом числе молей продуктов реакции число компонентов системы может быть различным, в зависимости от того, сколько можно написать уравнений, связывающих составляющие. Например, реакция разложения NH_4Cl :



В результате реакции образуется равное число молей NH_3 и HCl , и мы можем записать: $[\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$. Для данной системы число компонентов равно: $3 - 2 = 1$, где 3 – число составляющих веществ; 2 – число уравнений их связывающих.

Число степеней свободы характеризует вариантность системы, то есть число независимых переменных (давление, температура и концентрация компонентов), которые можно произвольно изменять в некоторых пределах так, что число равновесных фаз в системе остается неизменным. По числу степеней свободы системы разделяются на моновариантные (число степеней свободы $C = 1$), дивариантные ($C = 2$). Если степень свободы равна 0, то система называется нон вариантной или инвариантной.

3.2. Правило фаз Гиббса

Равновесие в гетерогенных многокомпонентных системах подчиняется правилу фаз Гиббса. Это правило было выведено Гиббсом в 1876 году. Правило устанавливает связь между числом фаз f , числом компонентов K и числом степеней свободы C . На математическом языке свойства любой системы являются ее переменными; среди них на основании опыта мы выбираем независимые переменные, через которые мы выражаем другие зависимые свойства системы и таким образом определяем ее состояние. Например, состояние идеального газа термодинамически определяется тремя переменными: давлением, объемом и температурой. Из них только две любые независимы. Если мы выберем в качестве независимых переменных температуру и давление, то объем газа тем самым будет предопределен. Из алгебры известно, что число независимых переменных равно разности общего числа переменных в системе и числа связывающих их уравнений. В нашем случае число независимых переменных совпадает с числом степеней свободы, а общее число переменных равно числу тех переменных, которые определяют состав и состояние всех равновесных фаз. Такими переменными являются температура и давление, которые имеют одинаковые значения во всех частях равновесной системы, и концентрации компонентов в каждой фазе. Допустим, что все K компонентов находятся во всех f фазах, так как в принципе не существует полной нерастворимости. Подсчитаем общее число параметров системы Π .

3.3. Диаграмма состояния. Однокомпонентные системы

Диаграмма состояния представляет собой геометрическое построение, которое выражает зависимость между различными свойствами системы (температурой, давлением, объемом) или свойствами системы и составом. Для построения полной диаграммы состояния необходимо отразить в ней изменения каждой из переменных, входящих в уравнение состояния, то есть P , T , C_1 , C_2 и др., откладывая их значения по осям ординат. Однако нельзя построить диаграмму выше третьего измерения, в результате чего при большом числе переменных диаграмму приходится упрощать.

В системах из двух и более компонентов состав выражается в молярных долях, в весовых или молярных процентах. Диаграмма состояния дает ответ на вопрос, из скольких фаз состоит система данного состава при данных условиях. Точки на диаграмме, характеризующие состав и величину какого-либо свойства системы (давления, температуры и т.д.), называются фигуративными точками. Зная число компонентов и определив число фаз по диаграмме, можно рассчитать по формуле Гиббса число степеней свободы, которые являются важной физико-химической характеристикой системы.

Однокомпонентные системы. Для систем, состоящих из одного компонента ($K = 1$), правило фаз запишется так: $C = 1 + 2 - f = 3 - f$. Из этого соотношения следует, что число сосуществующих в равновесии фаз не может быть больше трех, так как число степеней свободы не может быть меньше нуля. В свою очередь, число независимых переменных не может быть больше двух, так как число фаз не может быть меньше единицы. Для однокомпонентной системы зависимость между переменными можно выразить диаграммой на плоскости, а в качестве переменных выбрать температуру и давление, так как они непосредственно измеряются. Понятие концентрации в однокомпонентной системе лишено смысла. Плоская диаграмма состояния однокомпонентной системы позволяет определить возможное число и характер фаз при выбранных условиях. Плоская диаграмма в координатах $P - T$ не отражает изменение объема системы при переходе от одной фазы к другой, между тем такие изменения могут быть значительными, например, при переходе жидкости или кристаллов в пар.

3.4. Диаграмма состояния воды

Линии этой диаграммы (рис. 3.1) представляют собой границы областей, в которых вода может существовать в том или ином агрегатном состоянии. Линия AO представляет собой границу между областями сосуществования воды в твердом и газообразном состояниях – кривая давления насыщенного пара надо льдом; OB – кривая давления

насыщенного пара над жидкостью; OC – пограничная кривая между областями сосуществования воды в жидком и кристаллическом состояниях. Эта кривая характеризует зависимость температуры плавления льда от давления. Для воды эта кривая OC наклонена к оси давления. Наклон кривой OC в каждом отдельном случае можно определить по знаку производной $\frac{dP}{dT}$ в уравнении Клаузиуса – Клапейрона: $\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T \cdot (V_2 - V_1)}$.

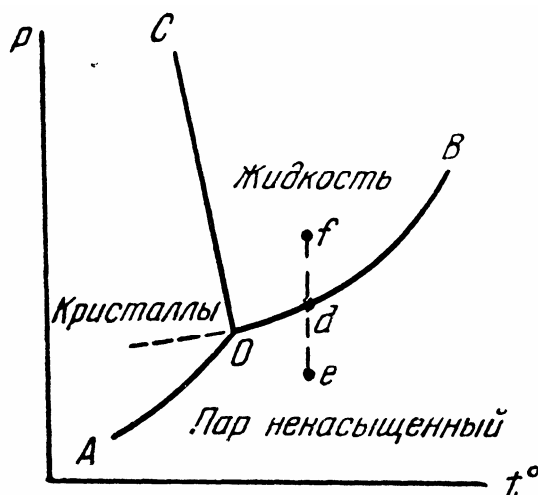


Рис. 3.1. Диаграмма состояния воды

Рассмотрим переход вещества из твердого состояния в жидкое. При плавлении величина скрытой теплоты превращения положительна. Абсолютная температура также положительна. Следовательно, знак производной зависит от знака разности $(V_2 - V_1)$. Как правило, удельный объем вещества в жидком состоянии больше удельного объема кристалла, то есть разность $(V_2 - V_1) > 0$ положительна. При положительном значении $\frac{dP}{dT}$ кривая OC наклонена вправо. В случае воды: удельный объем жидкой воды меньше удельного объема льда, вследствие чего разность $(V_2 - V_1) < 0$, отрицательна и кривая OC наклонена влево. При испарении жидкости или возгонке кристаллов V_2 (пара) всегда больше V_1 (конденсированная фаза), поэтому кривые давления паров при кипении и возгонке всегда наклонены вправо. Так как λ возгонки больше λ кипения, в точке O кривая возгонки всегда поднимается круче кривой кипения. Кривая OB заканчивается при критической температуре, выше которой вещество находится в газообразном состоянии. На диаграмме в любой точке, которая находится в пределах области существования пара, жидкости или кристаллов, система будет однофазной и обладает двумя степенями свободы.

Рассмотрим вопрос о свойствах точек, взятых на пограничных кривых между областями существования вещества, в различных состояниях. Возьмем точку d на кривой OB . К точке d можно подойти от точки f , понижая

давление, или от точки e , повышая давление. Точка d является граничной. Когда вся жидкость перейдет в пар, точка d представляет собой точку граничной области пара, и в этот момент система будет однофазной и обладать двумя степенями свободы. Ей отвечает насыщенный пар, изменение давления и температуры которого возможно только в одну сторону, в сторону увеличения температуры и понижения давления. Наоборот, когда при повышении давления весь пар перешел в жидкость, система представляет одну жидкую фазу и обладает двумя степенями свободы. В этом случае точка d является граничной точкой области жидкости и допустимо лишь повышение давления и понижение температуры. В точке d возможно одновременное существование и двух фаз. Если объем системы, находящейся в точке d , увеличить, то для того, чтобы давление насыщенного пара оставалось постоянным, жидкость должна испариться. В процессе испарения жидкость состоит из двух фаз – насыщенного пара и жидкости. Число степеней свободы, согласно правилу фаз Гиббса ($K = 1$, $f = 2$), $C = 1 + 2 - 2 = 1$, то есть система обладает одной степенью свободы. Это означает, что совместное существование пара и жидкости возможно при различных температурах, однако каждой температуре соответствует строго определенное давление. Аналогичные рассуждения могут быть применены к точкам, взятым на кривых AO и OC . В точке O в равновесии существует три фазы: пар, жидкость и кристаллы льда. Число степеней свободы ($K = 1$, $f = 3$): $C = 1 + 2 - 3 = 0$. Это означает, что совместное существование трех фаз возможно лишь при определенных температуре и давлении. Для воды она отвечает $t = 0,0075$ °C и $P = 4,579$ мм рт. ст. Система в таком состоянии называется инвариантной, а точка O – тройной точкой. Правило фаз доказывает, что в однокомпонентной системе кривые AO , OB , OC сходятся в одной точке, но не могут пересекаться, так как в точке пересечения мы имели бы в равновесии четыре фазы, что невозможно, так как тогда число степеней свободы C было бы отрицательным: $C = 1 + 2 - 4 = -1$, что лишено физического смысла. Продолжение кривой OB пунктирной линией представляет собой кривую давления насыщенного пара над переохлажденной жидкостью. Упругость пара над переохлажденной жидкостью больше упругости пара над кристаллами, поэтому переохлажденная жидкость является системой неустойчивой и может самопроизвольно переходить в кристаллическое состояние. Такое термодинамически неустойчивое состояние называется метастабильным и правило фаз к нему не применимо.

3.5. Полиморфные превращения

Полиморфные превращения – это переход вещества из одной кристаллической модификации в другую. Этот переход сопровождается

тепловым эффектом и может быть исследован с помощью уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Полиморфные превращения разделяются на две группы: энантиотропные и монотропные.

Энантиотропные превращения – это такие превращения, при которых температура перехода от одной модификации к другой лежит ниже температуры плавления каждой из фаз. При энантиотропных превращениях возможно осуществление процесса в любом направлении.

Если мы заставим вещество переходить из модификации A в модификацию B и далее в жидкость, то при охлаждении мы можем провести процесс в обратном направлении, повторяя этот цикл неограниченное число раз. На рис. 3.2 кривые упругости насыщенных паров над равновесными конденсированными фазами изображены сплошными линиями, а кривые упругости паров над неравновесными конденсированными фазами – пунктирными. Из расположения этих линий следует, что в одном и том же интервале температур устойчивая модификация обладает меньшей упругостью пара, чем неустойчивая.

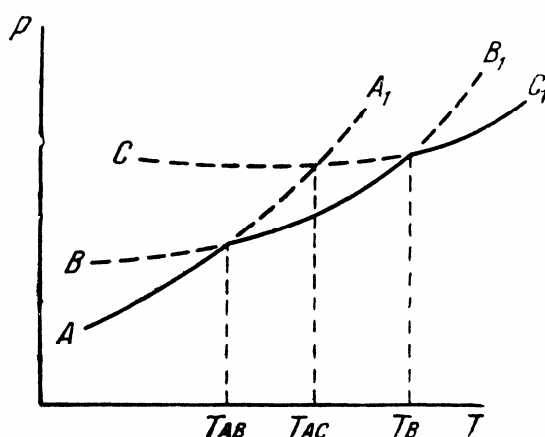


Рис. 3.2. Энантиотропные превращения

При *монотропных превращениях* температура перехода от одной модификации к другой лежит выше температуры плавления каждой из них (рис. 3.3). В этом случае переход одной кристаллической модификации в другую необратим. В таких системах устойчива только одна модификация, которая при нагревании плавится. Неустойчивая модификация может плавиться лишь при кристаллизации из расплава.

При температуре T_{AB} , происходит переход модификации A в модификацию B , хотя она и лежит в области температур, более высоких, чем точка плавления каждой из них. При медленном охлаждении расплава будет наблюдаться выделение только одной модификации A . Тем не менее, довольно легко удастся получить, особенно в силикатах, модификацию B . Осуществляется этот переход следующим образом. Расплав быстро охлаждается до температуры, лежащей ниже точки плавления модифи-

кации B . Начинается кристаллизация, причем сперва выделяется, в соответствии с законом Оствальда, самая неустойчивая модификация. Этой неустойчивой модификацией будет являться именно монотропная форма вещества – B .

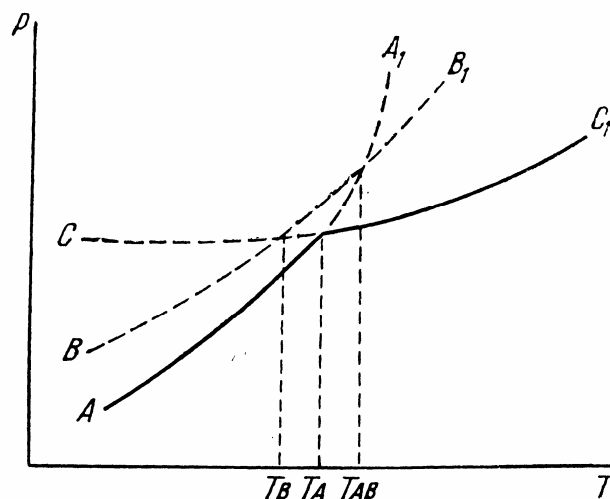


Рис. 3.3. Монотропные превращения

Обобщая различные случаи изменений в системах под влиянием внешних факторов, В. Оствальд сформулировал следующий закон: *из ряда возможных изменений прежде всего происходит то, которое по своей устойчивости ближе всего к исходному состоянию*. Так, сначала из расплава выделяется менее устойчивая модификация, а затем уже из последней получается более устойчивая. Если продолжать процесс кристаллизации при высокой температуре достаточно долго, то можно получить из модификации B форму A . Кристаллы B начнут постепенно разрушаться, переходя в другую форму, более устойчивую и, следовательно, обладающую меньшей упругостью насыщенного пара – форму A . Обратного перехода осуществить не удастся.

3.6. Физико-химический анализ Курнакова. Термический анализ

Физико-химический анализ. Правило фаз Гиббса является теоретической основой для нового оригинального метода исследования систем физико-химического анализа. Еще со времени алхимиков для определения состава и свойств различных химических веществ применялся препаративный метод исследования. Этот метод имеет огромное значение, однако применение его при исследовании объектов, имеющих большое значение для науки и промышленности растворов, сплавов, стекла, шлаков и других

веществ, которые были названы Менделеевым соединениями неопределенного состава, встречает огромные трудности, часто непреодолимые, и не позволяют получить положительные результаты. Физико-химическим анализом изучают не отдельные простые вещества, а фазы, в качестве которых могут быть химически чистые вещества (фазы постоянного состава) и растворы (фазы переменного состава), при этом не требуется изоляции фаз.

Метод физико-химического анализа заключается в следующем. Изменяют какое-либо химическое свойство раствора или расплава (плотность, вязкость, показатель преломления, диэлектрическую проницаемость и т.д.). Последовательно изменяя состав, получают таблицу числовых данных, на основе которых строят диаграмму «состав – свойство». Изучают геометрические особенности диаграмм «состав – свойство» для растворов различных компонентов и ищут зависимость между геометрическими особенностями такой диаграммы и природой раствора. Максимум или минимум, излом, точка перегиба, плавное изменение, любая особенность геометрической формы кривой «состав – свойство» представляет собой отображение какой-то определенной черты во взаимодействии между компонентами раствора. Каждая деталь во взаимодействии между компонентами раствора находит отражение на диаграмме «состав – свойство». Главным вопросом физико-химического анализа является выяснение связи между геометрической формой диаграммы «состав – свойство» и установление числа химической природы и границ существования фаз, образующихся при взаимодействии компонентов раствора или расплава. Большая заслуга в развитии физико-химического анализа принадлежит русскому ученому Н.С. Курнакову. Он показал, что при графическом изображении свойств системы в зависимости от состава следует руководствоваться двумя общими положениями: принципом непрерывности и принципом соответствия.

Принцип непрерывности состоит в том, что при непрерывном изменении состава системы непрерывно изменяются до известного предела и ее свойства. Кривые, отражающие эти изменения, также являются непрерывными. При появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы в целом изменяются скачком.

Принцип соответствия заключается в том, что каждому химическому соединению или фазе переменного состава в системе отвечает на диаграмме определенный геометрический образ. Исходя из этого принципа, можно вывести ряд важных следствий, например, на диаграмме состояния каждой твердой фазе отвечает своя кривая температур начала кристаллизации. Розебом и Шрейнемакерс осуществили первое оригинальное исследование систем из воды и двух электролитов, используя физико-химический анализ. Вант-Гофф с сотрудниками изучил ряд водно-солевых многокомпонентных систем на основе физико-химического анализа.

Термический анализ. Важное значение в физико-химическом анализе гетерогенных систем имеет термический анализ. Этот метод основан на измерении температуры нагреваемой или охлаждаемой смеси (системы). Такое измерение температуры через определенные условные промежутки времени фиксируются при помощи термометра, если система состоит из компонентов с низкой температурой плавления, или при помощи термопары. Более точные результаты получаются в том случае, если вместо обычной термопары применяется дифференциальная. В этом случае в печи в одинаковых условиях нагреваются два различных вещества – изучаемое и стандартное, не имеющие каких-либо изменений в исследуемой области температур. Дифференциальная термопара изготавливается соединением двух противоположно направленных термопар. В 1903 году Н.С. Курнаков изготовил регистрирующий прибор *пирометр*, позволяющий автоматически записывать кривые изменения хода температуры при охлаждении и нагревании различных веществ. Если расплавленное вещество охлаждать, то его кристаллизация вызовет температурную остановку, так как выделяющаяся скрытая теплота отвердевания будет компенсировать отвод теплоты в окружающее пространство. На кривой охлаждения произойдет резкое изменение углового коэффициента. Моменту выделения первого кристалла отвечает точка *a* (рис. 3.4).

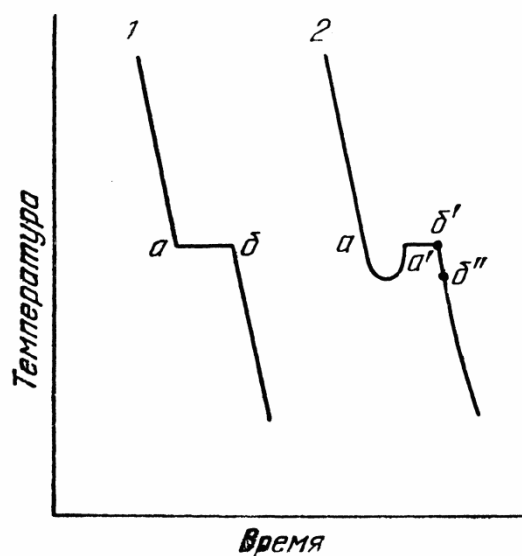


Рис. 3.4. Кривые охлаждения

Длительность температурной остановки, размер горизонтального участка на кривой охлаждения зависит от количества вещества и от скорости отвода теплоты. В момент исчезновения последней капли (точка б), температура вновь падает, так как с этого момента потеря теплоты в окружающую среду ничем не возмещается. На практике часто имеют место переохлаждение и неравномерное распределение температуры по объему, горизонтальный участок на идеальной кривой превращается в

криволинейный (aa'б'б'' на кривой 2). Число горизонтальных участков на кривой охлаждения зависит от состава расплава. На основе полученных кривых охлаждения может быть построена диаграмма состояния: «температура начала кристаллизации – состав». Анализ таких диаграмм состояния позволяет дать заключение о взаимоотношениях компонентов в системе. Несмотря на высокую точность исследований, с помощью термического анализа в ряде случаев не удается получить удовлетворительные результаты; например, при определении температуры начала кристаллизации сложных силикатных расплавов, когда скорость кристаллизации невелика и расплавы из-за повышенной вязкости проявляют склонность переходить в стеклообразные состояния.

3.7. Двухкомпонентные системы

Для системы, состоящей из двух компонентов ($K = 2$), правило фаз записывается в виде: $C = 2 + 2 - f = 4 - f$. Число равновесных фаз в такой системе не может быть больше четырех, так как число степеней не может иметь отрицательных значений. В уравнении, описывающем состояние каждой из фаз двухкомпонентной системы, входят четыре переменные: P , T , C_1 , C_2 . Для графического изображения зависимости между этими переменными необходимо построить диаграмму четырех измерений, что сделать невозможно. Чтобы преодолеть эту трудность, можно заменить концентрации, выраженные в моль/дм³, составом в молярных или весовых долях. Это позволяет нанести процентное содержание обоих компонентов на одну общую ось состава и получить диаграмму трех измерений в координатах P , T , процентный состав. В большинстве случаев изучения двухкомпонентных систем исследуются только процессы кристаллизации, или конденсации, или испарения при постоянном давлении $P = \text{const}$ (процессы с конденсированными фазами). Поэтому изображается не вся диаграмма, а ее сечение плоскостью, перпендикулярной к оси давления. В результате подобных упрощений диаграммы двухкомпонентных систем строят на плоскости.

Каждая фигуративная точка диаграммы соответствует определенным значениям P , T и составу. Положение этой точки относительно линий, образующих плоскую диаграмму, позволяет определить, из каких фаз состоит система. Зная число фаз, можно по уравнению Гиббса рассчитать число степеней свободы изучаемой равновесной системы. Для конденсированных систем ($P = \text{const}$) число независимых переменных можно принять равным 1, тогда уравнение Гиббса будет:

$$C = K + 1 - f.$$

3.7.1. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой

В такой системе компоненты в жидком состоянии неограниченно растворяются друг в друге, совершенно не растворяются в твердом состоянии и не образуют химических соединений.

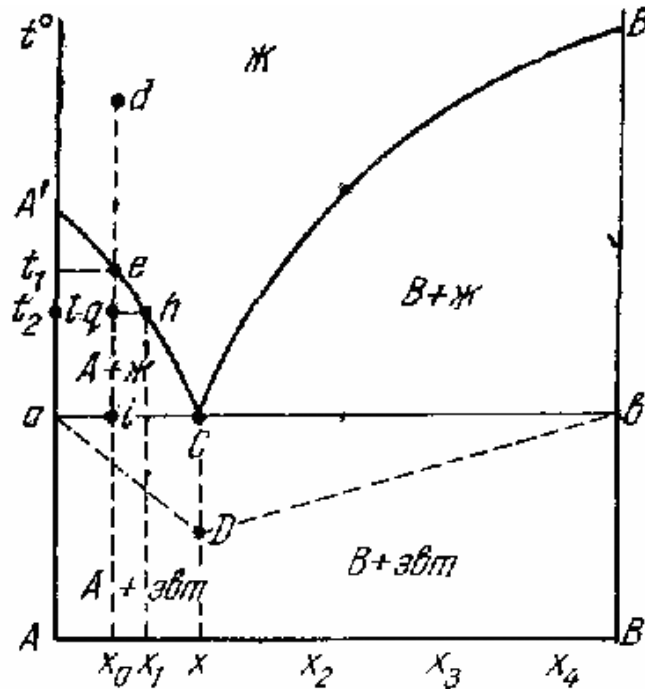


Рис. 3.5. Диаграмма состояния с простой эвтектикой

Линия $A'C$ – кривая температур начала кристаллизации вещества A . Линия $B'C$ – кривая температур начала кристаллизации вещества B . Линии $A'C$ и $B'C$ называются кривыми ликвидуса. Они являются пограничными линиями, разделяющими на диаграмме жидкое однофазное поле от двухфазного (кристаллы соответствующего компонента + жидкость). Каждая точка кривой ликвидуса выражает однозначно связь между температурой и концентрацией расплава, равновесного при этой температуре с кристаллами одного из компонентов. Линия ab называется линией солидуса. При малейшем понижении температуры от этой линии компоненты в системе будут существовать только в твердом состоянии. Точка C называется эвтектической точкой, или просто эвтектикой. Выясним физический смысл полей диаграмм. Выше кривых $A'CB'$ лежит однофазная область жидких растворов – расплавов. В любой точке, взятой на этом поле, например, в точке d , система обладает двумя степенями свободы:

$$C = 2 + 1 - 1 = 2.$$

Это означает, что в некоторых пределах можно изменить одновременно температуру и процентное соотношение компонентов, а система будет оставаться однофазной. Поля диаграммы $A'CaA'$, $B'CbB'$ и $AabBA$ представляют собой двухфазные области. В первых двух в равновесии

находятся кристаллы одного из компонентов и расплав, в третьем – кристаллы обоих компонентов. В точках, в пределах двухфазных областей, система обладает одной степенью свободы: $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Чем больше фаз, тем меньше степеней свободы. В данном случае можно в некоторых пределах изменять только одну независимую переменную – либо температуру, либо одну из концентраций C_1 или C_2 . Если изменять процентное содержание компонента C_1 или C_2 , то при $P = \text{const}$ температура начала кристаллизации его из расплава будет вполне определенной и является, таким образом, функцией состава. Если изменять температуру расплава, то состав будет иметь только одно определенное значение. При отнятии тепла температура расплава понижается, и состояние системы характеризуется рядом точек, лежащих на перпендикуляре, опущенном из точки d . В точке e система остается однофазной, но будет находиться при температуре начала кристаллизации. Малейшее понижение температуры вызовет образование первых кристаллов вещества A . С этого момента расплав обогащается веществом B , и для выделения следующих кристаллов A необходимо дальше понижать температуру. Индивидуальное вещество кристаллизуется при постоянной температуре, так как состав расплава по мере выделения кристаллов не меняется. Из расплава, состоящего из вещества A и B , начинают выделяться кристаллы одного вещества A . При этом состав расплава изменяется, поэтому для дальнейшего выделения кристалла A требуется понижение температуры. При охлаждении расплава e до температуры t_2 фигуративная точка e переместится в положение q . В этот момент в равновесии с кристаллами A будет находиться расплав h , молярная доля компонентов A в котором равно x_1 . (процентное содержание A уменьшилось). По мере отнятия тепла от расплава фигуративная точка e перемещается в положение i . В этой точке i число фаз может быть различно. В момент достижения точки i в равновесии будут находиться 2 фазы: кристаллы A и расплав. Тогда $C = 2 + 1 - 2 = 1$. Если начинается кристаллизация эвтектической смеси, то равновесных фаз будет 3 – расплав состава x , кристалла A и кристалла B . Число степеней свободы C будет: $C = 2 + 1 - 3 = 0$. Это означает, что кристаллизация эвтектической смеси проходит при постоянной температуре, так как состав расплава не меняет.

3.7.2. Правило рычага

Диаграмма состояния позволяет не только определить число равновесных фаз и их состав, но и весовое количество каждой фазы. Обратимся снова к диаграмме. Если отнимать тепло от расплава d , в котором молярная доля компонента B равна x_0 , то при температуре t_1 начнут выделяться кристаллы A . Количество таких кристаллов в первый момент будет

близким к нулю. По мере понижения температуры количество кристаллов A возрастает, а количество расплава – уменьшается. При температуре t_2 в точке q в равновесии будут находиться кристаллы A и расплав h , мольная доля компонента B в котором равна x_1 . Рассмотрим какое количество каждой фазы будет при температуре t_2 . Пусть масса кристаллов A и расплава равна 1. Обозначим через m долю общей массы системы, приходящуюся на расплав, и через $1 - m$ – долю кристаллов A . Отрезок $lh = x_1$ отвечает весовой доле или процентному содержанию компонента B в расплаве. Количество компонента B в расплаве равно x_0 . Количество компонента B в расплаве h должно быть равно: $mlh = mx_1$. Так как при охлаждении расплава до температуры t_2 компонент B не выделяется, то его количество в расплаве не изменилось и тогда можно записать $x_0 = mx_1$,

откуда $m = \frac{x_0}{x_1}$, тогда масса кристаллов A будет равна:

$1 - m = 1 - \frac{x_0}{x_1} = \frac{x_1 - x_0}{x_1}$. Разделив одно уравнение на другое, получим:

$$\frac{m}{1 - m} = \frac{x_0}{x_1} \cdot \frac{x_1}{x_1 - x_0} = \frac{x_0}{x_1 - x_0},$$

то есть количества расплава и кристаллической фазы относятся между собой, как длины отрезков lq и qh .

$$\frac{\text{масса расплава } (m)}{\text{масса кристаллов } (1 - m)} = \frac{lq}{qh}.$$

Это соотношение называется *правилом рычага*, так как отрезок lh подобен рычагу с опорой в точке q . Точки l и h , отвечающие составам двух равновесных фаз, называется сопряженными точками. Кривые, образованные последовательностью таких точек, называются сопряженными кривыми. Кривые $A'C$ и $A'a$ – сопряженные кривые. Правило рычага применяется для вычисления массы отдельных фаз.

3.7.3. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием химического соединения, плавящегося конгруэнтно

Конгруэнтным называется такое плавление химического соединения, при котором состав кристаллической фазы совпадает с составом жидкой фазы. Для многих систем кривая температур начала кристаллизации двух компонентов проходит через один или несколько максимумов. В общем случае линия CDC_1 на диаграмме (рис. 3.6) является непрерывной кривой с

максимумом в точке D – точке максимума, а ее абсцисса соответствует составу образующегося химического соединения A_xB_y . Такое соединение при температуре плавления претерпевает частичную диссоциацию по уравнению $A_xB_y = xA + yB$. В результате молекулярный состав расплава, выраженный через A , B и A_xB_y , изменяется непрерывно по мере изменения соотношения количеств A и B в системе. В точке D состав расплава и твердой фазы одинаков. По обе стороны от точки D находятся две эвтектики C и C_1 , температуры плавления которых различны. Если состав расплавов лежит в пределах A и A_xB_y , то при температуре, соответствующей точке C , жидкость эвтектического состава сосуществует с кристаллами A и A_xB_y . Когда состав расплавов лежит между A_xB_y и B , то в точке C_1 жидкость эвтектического состава сосуществует с кристаллами A_xB_y и B . Диаграмму такой системы можно представить в виде двух самостоятельных двухкомпонентных диаграмм, имеющих общую ординату, соответствующую составу химического соединения. Если вещества A и B образуют несколько различных соединений, то диаграмма соответственно распадается на несколько диаграмм двухкомпонентных систем. Точка D , соответствующая началу кристаллизации химического соединения, называется *сингулярной точкой*.

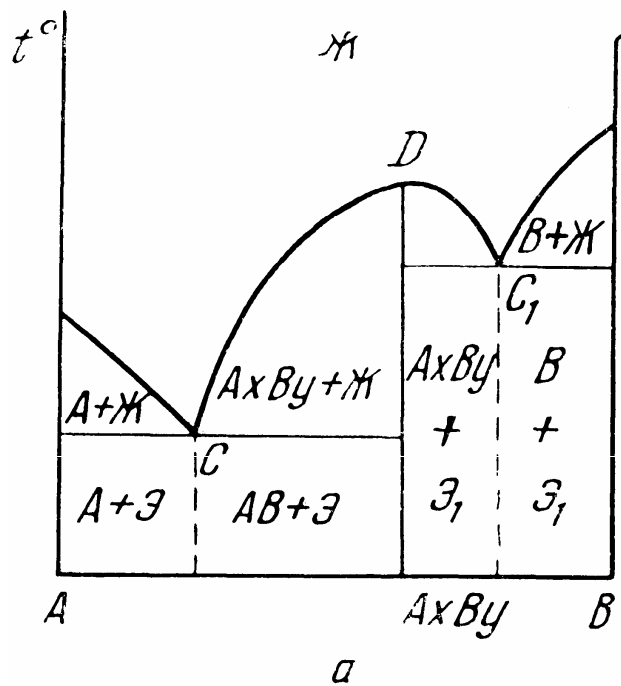


Рис. 3.6. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием химического соединения, плавящегося конгруэнтно

3.7.4. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием химического соединения, плавящегося инконгруэнтно

Инконгруэнтным называется такое плавление, при котором химическое соединение полностью диссоциирует на один из компонентов и расплав и состав кристаллической фазы не совпадает с составом жидкой. Процесс диссоциации химического соединения A_xB_y можно записать: $A_xB_y = B + \text{расплав}$. На диаграмме (рис. 3.7) выше линии ликвидуса система состоит из молекул A, B или A_xB_y и B . Точка плавления химического соединения должна лежать на продолжении кривой CD (пунктирная линия), где она пересекается с ординатой, отвечающей составу A_xB_y . Однако при температуре t_4 (линия DF) химическое соединение распадается, и участок кривой CD , изображенный пунктиром, практически неосуществим, так как из A_xB_y при t_4 образуются две фазы: расплав состава x и кристаллы B . Рассмотрим фазовые изменения на линии DF . При охлаждении расплава x_2 при достижении температуры t_3 система состоит из расплава x_2 и кристаллов B . По мере выпадения кристаллов B , расплав обогащается компонентом A .

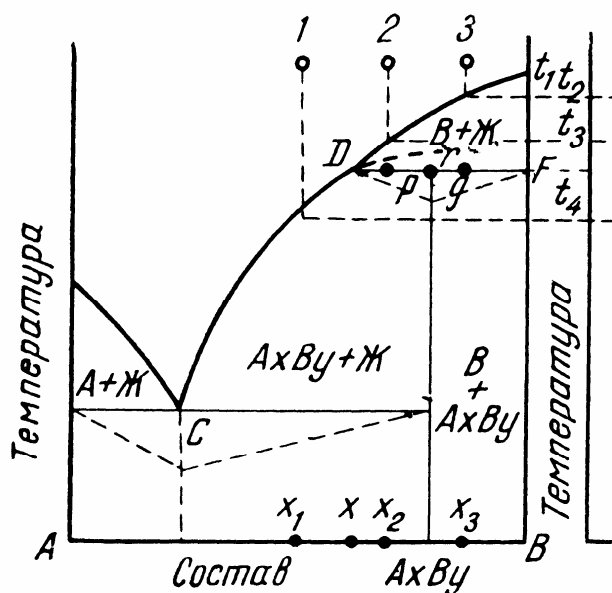


Рис. 3.7. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием химического соединения, плавящегося инконгруэнтно компонентом A

При этом точка 2, перемещаясь по перпендикуляру, попадает на линию DF в точку p . При достижении точки p в равновесии находятся две фазы: расплав D состава x и кристаллы B . Соотношение количеств расплава D и кристаллов B определяется уравнением: $\frac{B}{x} = \frac{pD}{pF}$. При дальнейшем

отнятии тепла начинается реакция образования соединения A_xB_y , которая сопровождается выделением тепла, так же как и кристаллизация вещества B . Состав A_xB_y выделяется в виде кристаллов и число фаз системы становится равным трем: расплав состава x , кристаллы B и кристаллы A_xB_y , число степеней свободы $C = 0$. Точка D называется *перитектической*, или переходной.

3.7.5. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии

Нередко два вещества в расплавленном состоянии образуют жидкости, не смешивающиеся друг с другом. Это явление получило название *ликвации* (расслаивание). Это обусловлено ограниченной растворимостью компонентов в жидкой фазе, когда лишь небольшое количество одной жидкости может растворяться в другой, и наоборот. Кривая Et_KF окружает гетерогенную область, в которой при данной температуре расплав распадается на два жидких слоя ($l-l'$, $l_1-l'_1$, ...). В расплавах, состав которых лежит между точками A и E , образование двух жидких слоев не происходит, поэтому кристаллизация здесь протекает по ранее рассмотренной эвтектической схеме. Точки E и F или C и B соответствуют составам насыщенных жидких фаз с предельными значениями растворимости.

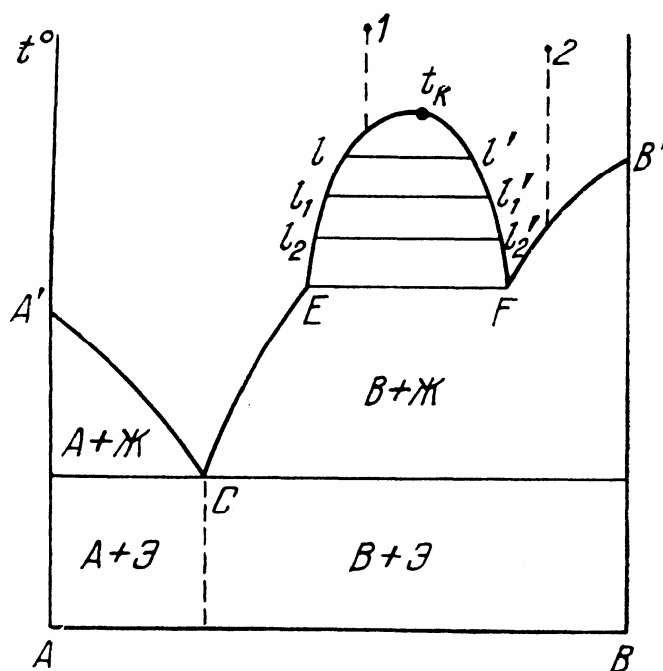


Рис. 3.8. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии

Между точками E и F кристаллизация протекает более сложно вследствие расслоения расплава на два жидких слоя. Рассмотрим последовательность явлений при охлаждении расплавов, состав которых характеризуется точками 1 и 2. В точках 1 и 2 расплавы однофазны. Если отнимать тепло от расплава 1, то при температуре ниже t_K будет происходить ликвация на два жидких слоя – l и l' . По мере охлаждения состав жидкого слоя l будет изменяться по кривой $t_K E$, а жидкого слоя l' – по кривой $t_K F$. Содержание компонента B , в слое l уменьшается, а в слое l' – увеличивается. При достижении линии EF расплав F окажется насыщенным кристаллами B и они начнут выделяться из расплава. По мере выпадения кристаллов B происходит перераспределение компонентов между слоями таким образом, что состав как жидкости E , так и жидкости F все время остается неизменным. Первым исчезает расплав F , и останутся две фазы – расплав E и кристаллы B . При этом в точке C будут затвердевать компонент B и эвтектика. Описанная ликвация называется *стабильной*. Если охлаждать расплав точки 2, то последняя попадает на кривую FB' и начнут выделяться кристаллы B . Когда расплав достигнет точки F , в системе произойдет расслоение с выделением жидкого слоя E . В равновесии будут три фазы состава: F, E, B . В дальнейшем система поведет себя так, как описано выше. Любой расплав, состав которого лежит между точкой E и чистым веществом B , всегда, при определенных температурах, распадается на две жидкие фазы, независимо от того, попадает данный разрез в системе в область расслоения или нет.

3.7.6. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Бывают случаи, когда компоненты A и B в жидком состоянии обладают неограниченной взаимной растворимостью, но в твердом состоянии ограниченно растворимы друг в друге. Если компоненты не имеют полиморфных превращений и не образуют химических соединений, то в системах этого типа могут образоваться только три фазы: одна жидкая и две твердые.

Одна из твердых фаз представляет собой твердые растворы компонента B в A , обозначим ее α . Другая твердая фаза представляет собой твердые растворы компонента A в B , обозначим ее β . Составы твердых растворов α и β будут изменяться по кривым ab и cd . На диаграмме (рис. 3.9) поле $abcd$ представляет собой область существования смеси из кристаллов твердых растворов α и β . Для всех исходных расплавов, состав которых находится в пределах от точки a до точки C , при низких температурах в равновесии будут находиться две твердые фазы –

твердые растворы α и β . Точка E подобна эвтектической и в данных системах называется эвтектоидной. Кривая t_aab определяет предельные концентрации компонента B , которые могут раствориться в компоненте A при различных температурах. Кривая t_bcd определяет предельную растворимость компонента A в B при различных температурах. Эти линии представляют собой кривые составов насыщенных твердых растворов. При температуре эвтектики твердые растворы обладают максимально возможным содержанием растворенного компонента.

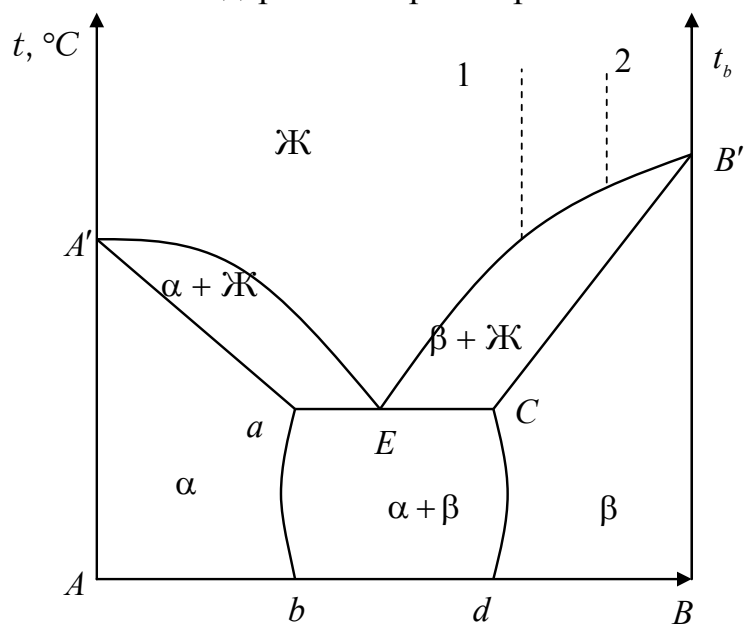


Рис. 3.9. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

3.7.7. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов, как в жидком так и в твердом состоянии

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов как в жидком, так и в твердом состоянии (рис. 3.10) возможна в случае близости кристаллических параметров. Очень часто компоненты при любом их соотношении могут образовывать фазы переменного состава, как в жидком, так и в твердом состоянии. Особенно большое значение имеют твердые фазы переменного состава, так называемые твердые растворы. Твердый раствор – однофазная, и минимум, двухкомпонентная система. Когда мы говорим твердый раствор, то это указывает на то, что положение отдельных атомов, входящих в решетку кристаллов, недостаточно устойчиво, что отдельные атомы могут заменяться друг другом, что пространство между отдельными атомами может заполняться другими атомами и, наконец, что мы имеем дело с

кристаллом переменного состава. Существуют твердые растворы типа замещения и типа внедрения.

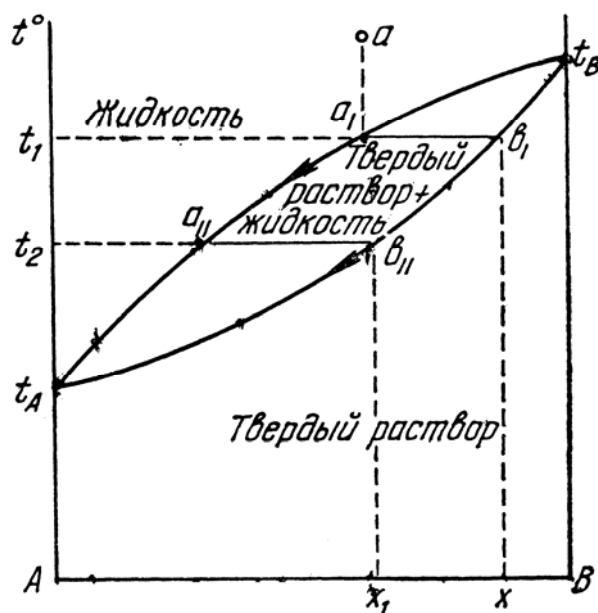


Рис. 3.10. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии

В твердых растворах замещения атомы, молекулы или ионы одного вещества замещают в кристаллической решетке атомы, молекулы или ионы другого вещества, при этом тип решетки и число атомов в ячейке сохраняются, но изменяются ее объем и плотность. По Гольдшмидту, для образования твердых растворов типа замещения необходимы следующие условия:

- аналогия химических формул компонентов;
- равенство по знаку зарядов их составляющих компонентов;
- возможная близость радиусов;
- сходство симметрии и размеров кристаллических ячеек.

Твердые растворы типа внедрения получают при растворении в металлах неметаллов (водорода, бора, углерода, азота). Атомы неметалла располагаются в промежутках между атомами металла. При этом объем элементарной ячейки увеличивается, число атомов в ячейке тоже увеличивается. Типовая диаграмма состояния с непрерывным рядом твердых растворов представлена на рис. 3.10. Верхняя кривая на диаграмме – линия ликвидуса, нижняя кривая – линия солидуса. Состав жидкой фазы изменяется по кривой ликвидуса, а состав твердой фазы – по кривой солидуса. Предположим, что мы имеем расплав состава a . При охлаждении расплава мы дойдем до точки a' . При температуре t_1 расплав окажется насыщенным по отношению к кристаллам состава b_1 . С пониже-

нием температуры количество твердой фазы будет возрастать. При температуре t_2 в равновесии будут находиться расплав состава a'' и кристаллы твердого раствора состава b'' . В точке C состав выпадающей твердой фазы окажется одинаковым с составом первоначального взятого расплава. Состав твердой фазы, характеризуемый соответствующими точками на кривой солидуса, выражает не состав тех кристаллов, которые выпадают в данный момент при данной температуре, а окончательный состав твердой фазы после того, как процесс диффузии прошел до конца и равновесие уже установилось. Если в процессе затвердевания расплава в определенные промежутки времени образующиеся кристаллы могут отличаться по своему химическому составу, то при медленном отводе тепла после полного затвердевания расплава твердый раствор будет однофазным. Выравнивание твердого раствора происходит путем диффузии. Из правила фаз следует, что система будет дивариантной, если имеется лишь жидкий расплав или застывший жидкий раствор. Внутри области затвердевания, когда в равновесии находятся твердая и жидкая фазы, система будет моновариантной. Это означает, что каждой температуре отвечает строго определенный состав равновесных фаз. Примером образования непрерывного ряда твердых растворов является система из никеля и меди.

3.7.8. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$

Система $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ является главной при обжиге до спекания сырьевой смеси при получении портландцементного клинкера.

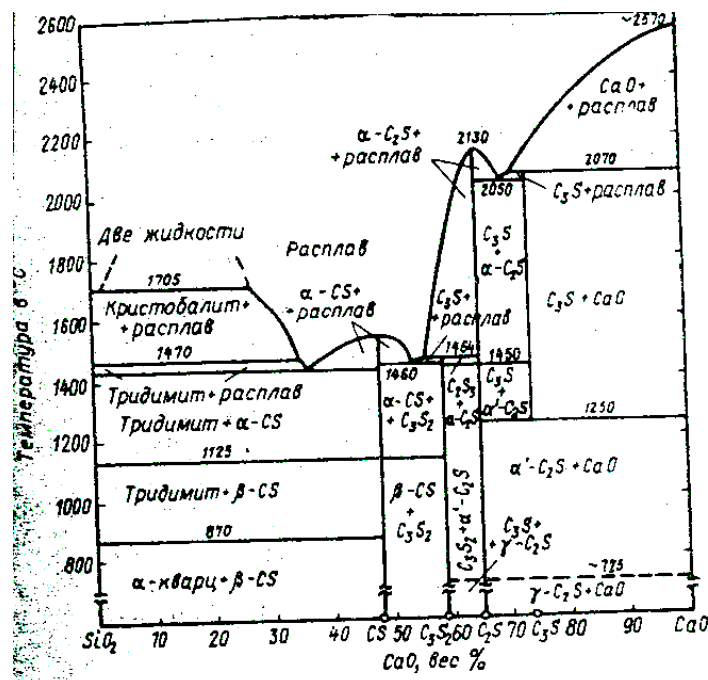


Рис. 3.11. Система $\text{CaO}-\text{SiO}_2$

Оксид кальция CaO кристаллизуется в кубической сингонии типа NaCl, которая не меняется вплоть до температуры 2570 °С. Трехкальциевый силикат C_3S является самой важной составляющей портландцемента. Чистый C_3S нестабилен и при температуре ниже 1250 °С разлагается на CaO и C_2S .

При температуре 2070°C C_3S инконгруэнтно плавится с образованием CaO и расплава. При охлаждении ниже температуры 1250°C чистый C_3S медленно разлагается. При наличии в структуре ионов F^- разложение C_3S ускоряется. Включение ионов Al^{3+} и Mg^{2+} препятствует разложению C_3S . При температуре 2070°C C_3S претерпевает перитектическое превращение, вступает в реакцию с расплавом и разлагается на CaO и расплав.

Двухкальциевый силикат C_2S существует в четырех полиморфных модификациях. Это α - C_2S , α' - C_2S (бредигит), β - C_2S (ларнит) и γ - C_2S . β - C_2S – второй наиболее важный компонент портландцемента. β - C_2S образуется при охлаждении и менее неустойчив по сравнению с модификацией γ - C_2S . Ордината, соответствующая образованию минерала C_2S заканчивается сингулярной точкой при температуре 2130°C. Это значит, что двухкальциевый силикат C_2S – дальтонид и плавится без разложения (конгруэнтно). Минерал C_2S существует в четырех полиморфных модификациях:

Переход $\beta \rightarrow \gamma$ сопровождается большим увеличением объема, в результате чего куски материала диспергируются. В присутствии избытка CaO температура перехода $\alpha' \rightarrow \alpha$ повышается до 1450°C.

Наибольшей гидравлической активностью обладает кристаллическая модификация β - C_2S . C_2S является промежуточным продуктом при твердофазовых реакциях между известью и кремнеземом и относительно медленно взаимодействует с избытком того или иного компонента с образованием волластонита CS ($CaO \cdot SiO_2$), ранкинита $C_3S_2(3CaO \cdot 2SiO_2)$ или $C_3S(3CaO \cdot SiO_2)$. При соотношении CaO:SiO₂, равном 6:4, образуется минерал ранкинит C_3S_2 , который при температуре 1464°C плавится инконгруэнтно, разлагаясь на C_2S и расплав. Ранкинит не обладает никакими полиморфными превращениями. Ордината, заканчивающаяся широким максимумом, принадлежит волластониту CS, который при температуре 1544,5°C конгруэнтно плавится. Волластонит существует в двух полиморфных модификациях: β -CS (волластонит) и α -CS (псевдо-волластонит).

β -CS – низкотемпературная форма, которая переходит в α -CS при температуре несколько выше 1125°C. Этот переход обратимый, но в направлении $\alpha \rightarrow \beta$ протекает медленно. Богатая кремнеземом часть системы CaO-SiO₂, характеризуется наличием двух жидкостей, не смешивающихся между собой, в значительном интервале составов при температурах свыше 1705°C. В этой части диаграммы при понижении температуры наблюдаются полиморфные превращения SiO₂. При температуре ниже 800°C устойчивыми фазами являются α -кварц и β -CS.

Из перечисленных минералов системы гидравлической активностью обладают только два: C_3S и $\beta-C_2S$: C_3S является гидравлически активным вследствие нестехиометричности и дефектности структуры; $\beta-C_2S$ – вследствие дефектности структуры, поэтому гидратация $\beta-C_2S$ протекает медленно по сравнению с C_3S .

3.8. Трехкомпонентные системы.

Методы изображения трехкомпонентных систем

Трехкомпонентные системы изображаются совершенно иначе, чем двухкомпонентные. В уравнение состояния системы, состоящей из трех компонентов, входят пять переменных: P , T , C_1 , C_2 , C_3 . Для графического изображения зависимости между этими переменными необходимо построить диаграмму пяти измерений, что невозможно. Поэтому приходится вводить ряд упрощений. Во-первых, концентрации компонентов в молях на dm^3 заменяют процентным составом или составом, выраженным в молярных долях. Это позволяет применить для выражения состава треугольную диаграмму Гиббса – Розебома. Величину свойства – температуру или давление – откладывают по ординате – перпендикулярно к плоскости треугольника. Обычно давление принимается постоянным, поэтому в качестве свойства берется температура. Однако при наличии трех компонентов в системе диаграмма состояния является не плоской, а объемной, в виде призмы. Каждая грань такой концентрационной призмы представляет собой плоскую диаграмму состояния двухкомпонентной системы. Любая точка внутри призмы соответствует трехкомпонентным растворам при различных температурах. В объемной диаграмме трехкомпонентной системы для каждого компонента существует своя поверхность кристаллизации, представляющая собой геометрическое место точек, соответствующих тем крайним сочетаниям состава и температуры, при которых малейшее понижение температуры приведет к выделению некоторого количества кристаллов A , B или C . Эти поверхности диаграммы фаз трехкомпонентной системы имеют то же значение, что и кривые ликвидуса. Процессы кристаллизации исследовать на пространственных моделях затруднительно, поэтому при изучении трехкомпонентных систем пользуются проекциями пространственных фигур на основании призмы. Число степеней свободы в трехкомпонентной системе будет равно: $C = 3 + 1 - f$. Это означает, что в равновесии могут сосуществовать не более четырех фаз. Применяются различные методы изображения трехкомпонентных систем. Чаще других применяется треугольник Гиббса. В равностороннем треугольнике проводят три высоты, делят каждую высоту на десять равных по величине отрезков и

проводят через полученные деления прямые, параллельные сторонам треугольника. Получают сетку на диаграмме, с помощью которой можно однозначно представить любые составы тройной системы. Каждой точке треугольника отвечает один определенный состав тройной системы и каждый состав представляется одной точкой. Принимают, что три вершины треугольника отвечают соответственно трем чистым компонентам A, B, C , а каждая сторона – двойным системам.

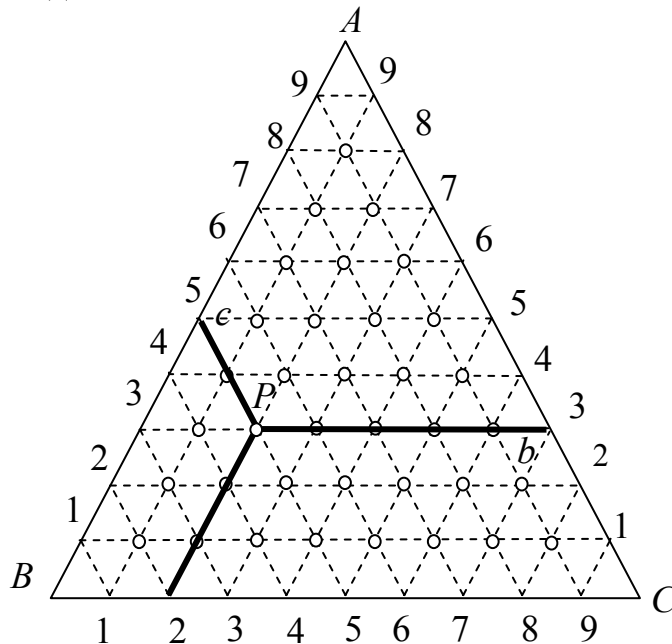


Рис. 3.12. Треугольник Гиббса

Состав системы выражается как в весовых или мольных процентах, так и в мольных долях. Высоту треугольника принимают равной единице, или 100 %. Для того чтобы нанести точку, отвечающую составу тройного сплава, поступают следующим образом. На двух любых высотах откладывают мольные доли или процентное содержание соответствующих компонентов. Через отрезки, отсекаемые на этих высотах, проводят прямые, параллельные сторонам, лежащим против угла, вершина которого отвечает содержанию чистого компонента. Точка пересечения прямых и будет отвечать положению искомой точки. На практике высот не проводят. Розебом предложил откладывать содержание компонентов непосредственно на сторонах треугольника. На диаграмме отрезок pA равен bC и отвечает мольной доле компонента A (30 %). Отрезок pb равен cA и отвечает содержанию компонента B (50 %). Отрезок pc равен отрезку aB и отвечает содержанию компонента C (20 %).

3.8.1. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы при наличии одной тройной эвтектики

На диаграмме (рис. 3.13) точки a, b, c отвечают составам соответствующих бинарных эвтектик. Точка f характеризует состав тройной эвтектики. Рассмотрим, как будет кристаллизоваться тройной сплав состава x . Для этого проведем из вершины B через точку x прямую до пересечения с кривой cf . При охлаждении расплава x из него начнут выделяться кристаллы компонента B . Состав расплава будет изменяться, но так, что содержание компонентов A и C останется неизменным. Число степеней свободы в системе уменьшается на единицу. При дальнейшем понижении температуры и при достижении кривой cf вместе с кристаллами B будут выпадать из расплава и кристаллы компонента A . Число степеней свободы будет равно: $C = 3 + 1 - 3 = 1$. Это означает, что вдоль линии cf можно изменять в некоторых пределах или состав, или температуру. Дальнейшее охлаждение расплава состава x_1 будет сопровождаться выделением кристаллов B и A до достижения тройной эвтектики. В точке f будет выделяться смесь кристаллов A, B, C . Число степеней свободы $C = 3 + 1 - 4 = 0$. Аналогичные изменения будут наблюдаться при охлаждении расплавов состава y и z .

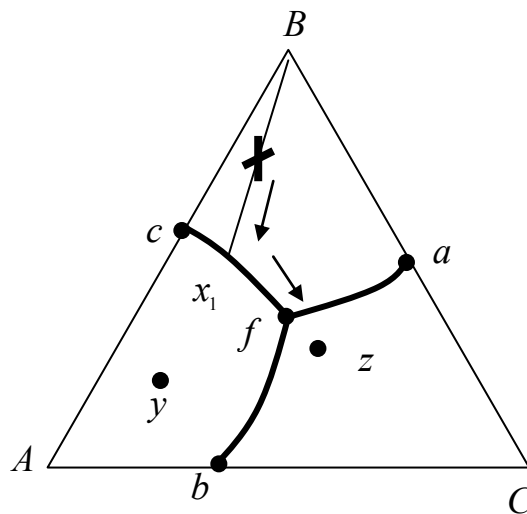


Рис.3.13. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы при наличии одной тройной эвтектики

3.8.2. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с одним тройным химическим соединением

Поверхность начала кристаллизации трех компонентов и вещества $A_xB_yC_z$ обладает четырьмя максимумами – в вершинах треугольника $A, B,$

процесса кристаллизации в элементарных треугольниках. Соединять в элементарные треугольники можно только те химические соединения, которые могут совместно выпадать. В точках пересечения бинарных эвтектик с соответствующими соединительными линиями появляются максимумы, температура от которых будут падать по ветвям эвтектики, в сторону тройных точек.

В качестве примеров являются максимумы между корундом и анортитом в точке с температурой 1547°C , между анортитом и геленитом – в точке – 1385°C , между анортитом и кремнеземом – 1359°C , между анортитом и псевдоволластонитом – 1299°C . Когда соединительная прямая не пересекает соответствующую бинарную эвтектику, то наблюдается понижение температуры по соответствующей кривой только в одну сторону – от соединительной линии к тройной точке. Это наблюдается на линии 22-29, то есть на кривой, отвечающей бинарной эвтектике между областями, муллита и анортита. Эта кривая направлена вверх от соединительной прямой анортит – муллит, поэтому и температура понижается также снизу вверх. Вторым примером является падение температуры между точками 31-23 вверх от соединительной линии силикат 3:2 – геленит. Большой интерес представляет точка 35. В этой точке впервые наблюдается выпадение из расплава кристаллов трехкальциевого силиката $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, который образуется в бинарной системе только в результате реакции в твердом состоянии. Если к бинарной смеси из оксида кальция и оксида кремния прибавлять все большее количество оксида алюминия, то при температуре 1900°C из расплава будет выпадать трехкальциевый силикат, так как температура плавления тройных смесей ниже температуры плавления бинарных, поэтому можно охладить расплав до такой температуры, при которой уже возможно существование менее стойких соединений, например, трехкальциевого силиката. В этом случае происходит кристаллизация этого соединения непосредственно из расплава и дальнейшие процессы кристаллизации ничем не отличаются от обычных процессов. Точка 35 называется точкой двойного спуска. Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ представляет большой интерес, так как целый ряд технических продуктов образуются именно в этой системе.

На рис. 3.16 представлена диаграмма плавкости $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, разбитая не на элементарные треугольники, а на поля кристаллизации.

В области алюминатов кальция располагается составы высокоглиноземистых цементов. Область высокоглиноземистых цементов охватывает поля кристаллизации алюмината кальция $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и небольшие участки областей геленита и трехкальциевого алюмината $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, располагающихся вокруг эвтектики 24 с температурой плавления 1500°C . Область высокоглиноземистых цементов охватывает также участки, прилегающие к эвтектике 30 с температурой плавления 1380°C . Область портландцемента расположена в поле кристаллизации ортосиликата

кальция. В этой же области, но вблизи эвтектики 31 расположена область основных шлаков. В поле кристаллизации волластонита лежат кислые шлаки. Вблизи тройной эвтектики 21, являющейся наиболее легкоплавкой с температурой плавления 1165°C расположена область составов стекла. Область стекла несколько заходит в поле кристаллизации α -тридимита.

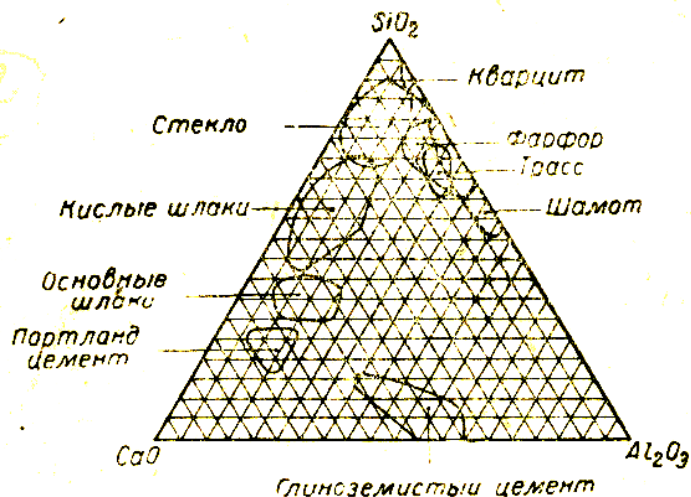


Рис. 3.16. Диаграмма составов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и составы силикатных технических изделий

В правой части диаграммы, вблизи стороны $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ расположены области составов огнеупорных материалов и кварцита. В кварцитах содержатся от 85 до 95 % SiO_2 . При большем содержании Al_2O_3 появляется область кислых и обычных шамотовых изделий. Переходя немного внутрь треугольника появляются области трасса и фарфора. Все эти составы будут расположены в области кристаллизации муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Рассмотрим более подробно отдельные участки диаграммы, например, в точке «а», лежащей внутри элементарного треугольника, образованного SiO_2 , анортитом и муллитом. Процесс кристаллизации указанного расплава закончится в тройной точке 22. Конечными продуктами кристаллизации являются SiO_2 , муллит и анортит, то есть те соединения, которые лежат, в вершинах соответствующих элементарных треугольников. Однако первичным продуктом кристаллизации является корунд Al_2O_3 , и он растворится в процессе кристаллизации. Во время выделения корунда состав жидкой фазы изменяется по прямой, проходящей через составы корунда и расплава. Если кристаллизация начинается при температуре 1800°C, то закончится процесс выпадения корунда при температуре около 1750°C. Начиная с этой температуры будет происходить постепенное растворение корунда и образование в результате химической реакции муллита. При температуре 1700°C процесс образования муллита завершится, так как соответствующая точка на прямой химической реакции 11-29 окажется лежащей на одной прямой с точками, отвечающими составу расплаву и муллита. Далее кристаллизация протекает через область муллита до тех

пор, пока не дойдет до бинарной эвтектики, 22-29, образованной муллитом и анортитом.

При температуре 1460°C и произойдет выделение этой эвтектики. Состав жидкости, постепенно изменяясь по кривой 22-29, дойдет до состава, отвечающего точке 22, где расплав окончательно и закристаллизуется. Такой сложный путь кристаллизации наблюдается всегда, когда должна исчезнуть одна из выпавших по пути фаз. Подобные случаи наблюдаются тогда, когда мы имеем дело с соединениями, плавящимися с разложением (инконгруэнтно). Однако, как видно из диаграммы, сложный путь кристаллизации наблюдается и без соединений, плавящихся инконгруэнтно. Из диаграммы видно, что температура химической реакции, равная 1810°C для бинарной системы, при переходе к тройной действительно сильно понижается. Самая низкая температура, при которой еще происходит химическая реакция растворенная корунда с образованием муллита - 1512°C соответствует точке 29. Если учесть, что температура бинарной эвтектики муллит – SiO₂ равна 1545°C, то становится понятным протекание процессов распада муллита при более низкой температуре. Если идти обратным путем из области температур, отвечающих твердому состоянию, к расплаву, то можно сказать, что впервые жидкая фаза появится при температуре 1345°C. При этой температуре в расплав перейдет весь SiO₂ (точка 22). Если мы определим количество SiO₂ в расплаве, пользуясь обычным правилом для определения процентного содержания компонентов и выбрав в качестве таковых SiO₂, анортит и муллит, то можно решить вопрос о соотношении между количеством твердой и жидкой фаз в соответствующих точках этой диаграммы. В момент переходе от точки 22 к более высоким температурам, при температуре немного выше 1345°C происходит появление приблизительно 8 % жидкой фазы. Следовательно, любой сплав, состоящий из трех компонентов (SiO₂, анортит и муллит), будет частично расплавляться при температуре 1345°C. Количество жидкой фазы, выделяющееся при этой температуре, определяется только процентным содержанием свободного SiO₂. Однако при любом проценте содержания SiO₂, поскольку жидкая фаза уже имеется, наблюдается деформация изделия под большими или меньшими нагрузками. Любой огнеупорный материал, состав которого попадает в этот элементарный треугольник, будет деформироваться под нагрузкой, при температуре больше 1345°C. При этом возникает вопрос, какова та нагрузка на огнеупор, при которой наблюдается деформация. Если количество жидкой фазы невелико, то механическая прочность изделия может быть частично еще сохранена, если количество жидкой фазы увеличится, то связь между отдельными кристаллами огнеупора резко нарушится и изделия потекут. Однако, следует сказать, что при такой низкой температуре как 1345°C, процесс растворения SiO₂ протекает

медленно, поэтому окончательное установление равновесия происходит в процессе работы изделия при высокой температуре.

Процесс растворения огнеупорных изделий все далее, до тех пор, пока не установится именно то фазовое равновесие, которое соответствует температуре работы материала. Если это равновесие соответствует большому количеству жидкой фазы, то будет происходить быстрый износ изделия, его деформация и частичное расплавление. Дальнейшее увеличение количества этой жидкой фазы наблюдается при той температуре, при которой исчезает вторая твердая фаза – анортит. Количество анортита будет постепенно уменьшаться от точки 22 до той точки, при которой мы свернем в сторону, в область муллита. Это соответствует температуре 1460°C. Количество анортита в расплаве составляет 60 %, поэтому наблюдавшиеся в интервале температур от 1345° до 1460°C увеличение количества жидкой фазы становится ощутимым. Если часть компонентов, прежде всего SiO₂, расплавится уже при температуре 1345°C, то в момент наступления равновесия количество жидкой фазы достигнет приблизительно 70 % по массе. Наличие такого количества жидкой фазы не может не сказаться на прочности огнеупорного материала, при температурах 1460-1500 °C наблюдается значительный износ изделий. Окончательное расплавление огнеупорного материала произойдет только в тот момент, когда исчезнет последняя твердая фаза, то есть корунд. Это произойдет при температуре около 1800°C.

Таким образом, процесс расплавления начинается при температуре 1345°C и заканчивается при температуре выше 1800°C, то есть процесс расплавления идет на протяжении 500°C. Если на диаграмме плавкости взять точку, отвечающую составу, более богатому Al₂O₃, то процесс кристаллизации закончился бы в иной точке – 32,26 или 29. Если взять состав, лежащий внутри элементарного треугольника анортит – муллит – корунд, то конечной точкой кристаллизации являлась бы точка 29 с температурой затвердевания 1512°C. Точка 29, не является эвтектикой, но роль эвтектики она выполняла. Химическая реакция будет протекать или по линии 29-11 или в точке 29. Если к точке 29 подойти постепенно спускаясь по кривой 26-29, то весь процесс растворения избытка корунда Al₂O₃ и образования соответствующего количества муллита будет протекать при постоянной температуре 1512°C. В результате этой реакции сплав окончательно затвердевает. Такие же простые соотношения наблюдаются и в области алюминатов кальция. В системе CaO-Al₂O₃-SiO₂ формируется четыре алюмината кальция, из которых три плавятся без разложения. Это вытекает из того, что составы соединений лежат в своих полях кристаллизации. Только один состав 3CaO·Al₂O₃ находится в области кристаллизации CaO, поэтому плавится с разложением. Только в этом случае наблюдается сложный путь кристаллизации 3CaO·Al₂O₃. Во всех остальных случаях процессы кристаллизации минералов

высокоглиноземистых цементов являются простыми. Расплавы всех составов, лежащие внутри элементарного треугольника $\text{CaO} - 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ при застывании будут давать эвтектическую смесь, содержащую свободный оксид кальция CaO . Для того, чтобы получать свободный CaO , необходимо применять только такие составы, которые располагаются направо и выше от соединительной прямой силикат кальция – алюминат кальция. Рассмотрим, как протекает кристаллизация в элементарном треугольнике: $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Возьмем точку «в», лежащую внутри этого элементарного треугольника и одновременно в поле ортосиликата кальция, вначале будут выпадать кристаллы $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Далее мы постепенно дойдем до бинарной эвтектики между областями оксида кальция и ортосиликата кальция. Оба эти соединения будут совместно выделяться вплоть до температуры 1900°C , при которой CaO вступит в химическую реакцию с расплавом, полностью растворится и приведет к выделению первых кристаллов состава $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. В дальнейшем будет наблюдаться совместное выделение обоих кальциевых силикатов. Дойдя до тройной точки, в которой совместно выделяются ортосиликат кальция Ca_2SiO_4 , $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, сплав окончательно затвердеет. Если взять состав, лежащий внутри того же треугольника, но более богатый CaO , то есть расположенный ниже бинарной эвтектики 4-35, то в качестве первичной фазы было бы выделение CaO . В дальнейшем кристаллизация пошла бы по тому же самому пути. При температуре 1900°C произойдет растворение CaO и сплав окончательно затвердеет в этой же тройной точке. Если перейти в область элементарного треугольника: $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{трехкальциевый алюминат} - \text{CaO}$, то по окончании химической реакции при температуре 1900°C будет уже избыток CaO . Поэтому далее мы пошли бы по линии 35-34, а сплав окончательно затвердел бы в точке 34 с выделением $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, алюмината и свободного CaO . Кроме муллита и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ имеется еще одно соединение, плавящееся с разложением, а именно $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Точка, отвечающая составу этого соединения, располагается в поле кристаллизации ортосиликата кальция. Область его кристаллизации находится несколько выше и ограничивается кривой 2-3-31-23-2.

Сложный путь кристаллизации будет наблюдаться для всех составов, которые попадут внутрь элементарного треугольника, содержащего $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (ранкинит) и будут находиться в поле $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Если мы имеем состав, лежащий в поле кристаллизации ортосиликата кальция и внутри элементарного треугольника $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2 - \text{геленит} - 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, то первичной фазой будет выделение ортосиликата кальция. При дальнейшем понижении температуры, спускаясь по кривой 14-31 или 3-31, мы дойдем до точки 31, где сплав окончательно затвердеет. Если сплав находится в области кристаллизации ортосиликата кальция и одновременно попал

внутри элементарного треугольника $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO}\cdot \text{SiO}_2 - \text{геленит}$, сплав окончательно затвердеет в точке 23. Вначале будет выделяться ортосиликат кальция. Потом, когда мы дойдем до кривой 3-31, будет протекать химическая реакция и продолжаться до тех пор, пока ортосиликат кальция полностью не растворится. В этот момент мы перейдем через поле кристаллизации $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и спустимся по кривой 2-23 к точке 23. В отдельных случаях мы дойдем до линии химической реакции по кривой 14-31. В этом случае реакция начнется и закончится при одной и той же температуре в точке 31. По окончании реакции, сопровождающейся полным растворением ортосиликата кальция, мы дойдем до точки 23, в которой сплав окончательно затвердеет. Других областей, где был бы сложный путь кристаллизации в диаграмме плавкости системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ не наблюдается.

3.8.4. Диаграмма плавкости тройной системы с образованием твердых растворов

Эта диаграмма плавкости системы альбит-анортит-диопсид. В этой системе в чистом виде выделяется только диопсид. Альбит и анортит непрерывный ряд твердых растворов, которые называется плагиоклазами. Подойти к определению путей кристаллизации в этой системе лучше всего будет, если исходит из представления о строении жидкого расплава как смеси плагиоклазов и диопсида. Возьмем состав на диаграмме, отвечающей точке «а» рис. 3.17. Состав лежит в поле кристаллизации диопсида, поэтому будет выделяться диопсид до тех пор, пока не дойдем до эвтектической линии, отделяющей область диопсида от области плагиоклазов. При температуре 1240°C совместно с диопсидом будет выделяться и плагиоклаз (рис. 3.17).

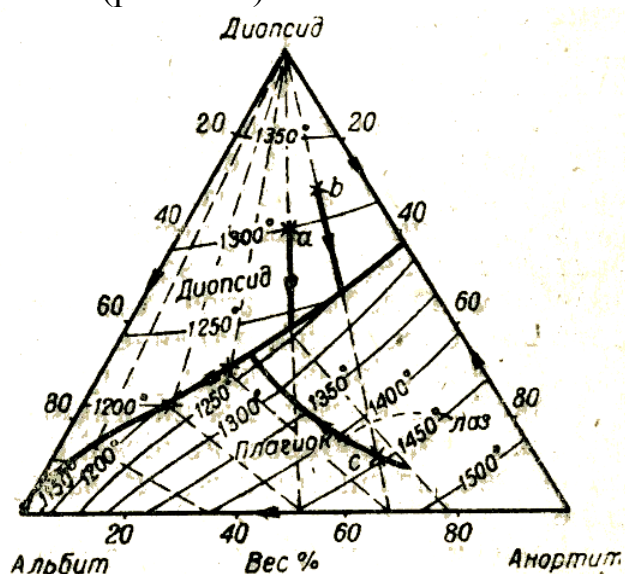


Рис. 3.17. Диаграмма плавкости системы альбит – анортит – диопсид

Так как состав плагиоклазов зависит от температуры кристаллизации и состава исходного расплава, то определить состав твердой фазы в начальный момент кристаллизации можно только с помощью дополнительно бинарной диаграммы. Для того, чтобы не делать сложных геометрических построений, на диаграмму плавкости заранее наносят вспомогательные линии, которые выражают состав твердой фазы плагиоклазов, кристаллизующихся в отдельных точках эвтектической линии. Эти вспомогательные линии нанесены на диаграмме в виде ряда пунктирных прямых с постепенно изменяющимся наклоном. С помощью этих линий легко определить, что состав выпадающего твердого раствора включает 78 % анортита и 21 % альбита. При понижении температуры состав твердого раствора будет изменяться в сторону обогащения его альбитом, изменение состава кристаллов будет наблюдаться до точки полной кристаллизации расплава. Определить момент затвердевания можно следующим образом. Если предположить, что диопсид сразу выделяется до конца, то состав оставшейся жидкой фазы должен соответствовать плагиоклазам, отвечающим последнему моменту затвердевания сложной смеси. Выделению состава диопсида до конца соответствует перемещение жидкой фазы от точки «а» по собственной прямой кристаллизации до стороны треугольника альбит-анортит. Эта точка, выражающая состав твердой фазы, соответствует 50 % альбита и анортита.

Таким образом, по окончании выделения диопсида в чистом виде, мы будем иметь остаток жидкой фазы в виде расплава плагиоклазов с 50 %-м содержанием альбита и анортита. Этот состав твердого раствора будет выделяться при температуре 1200°C. При этой температуре сплав окончательно затвердеет, образуя двухфазную систему. Какой бы состав не был бы взят из числа, лежащих на прямой диопсид – «а», процесс кристаллизации всегда будет протекать по пути, указанному выше и закончится при той же температуре. Если взять состав, отвечающий точке «в», то вначале, также будет выделяться диопсид. Когда температура расплава дойдет до 1225°C, то наряду с диопсидом начнет выделяться и плагиоклаз состава: 67 % анортита и 33% альбита. Заканчивается процесс кристаллизации при температуре 1170°C. Эту температуру находят следующим образом, продолжают прямую диопсид – «в» до стороны треугольника, образованной бинарной системой альбит-анортит. Точка пересечения дает состав твердого раствора, выделяющийся в последний момент кристаллизации расплава. Вспомогательная линия, нанесенная на диаграмму пунктиром, позволяет найти такую точку на эвтектической кривой, которая соответствует выделению именно этого твердого раствора. Эта точка является конечной для процесса кристаллизации расплава. В точке «с» состав лежит в области кристаллизации плагиоклазов, и кристаллизация будет протекать несколько иначе. Вначале будет выделяться твердый раствор, состав которого лежит на стороне треугольника

альбит-анортит. Изменение состава жидкой фазы при кристаллизации плагиоклазов идет по сложной кривой, состав выделяющихся твердых растворов в каждый момент определяется прямой, проходящей через состав расплава и точку «с». При понижении температуры от 1370°C до 1220°C после выделения плагиоклазов наряду с твердыми растворами будет выделяться и диопсид. Для определения температуры конца кристаллизации сплава соединяем прямой линией состав «с» с составом диопсида. Определив состав твердого раствора, выпадающего в последний момент кристаллизации, находим соответствующую вспомогательную прямую и определяем температуру конца кристаллизации, равную 1200°C. В данной тройной диаграмме плавкости процесс кристаллизации никогда не заканчивается в тройной эвтектической точке. Такие точки в данной системе отсутствуют. Имеются точно бинарные эвтектики.

3.8.5. Диаграмма состояния четырехкомпонентной системы металлургических шлаков

При выплавке чугуна из расплавов известняка, золы, угля и алюмосиликатной пустой породы, остающейся в руде после восстановления и выпуска чугуна, образуется доменный шлак. Химическая функция шлака – удаление серы из расплавленного чугуна. Процесс протекает наиболее эффективно при относительно высоком отношении CaO/SiO_2 в шлаке. При получении чугуна образуется почти равные количества чугуна и шлака. В медленно охлажденном шлаке сера в основном присутствует в виде минерала ольдгамита $\text{CaS}(\text{S}^{2-})$. При изучении состава доменного шлака нужно из общего количества CaO вычесть часть ее из присутствующую в виде сульфида, а оставшиеся CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и MgO пересчитать на 100% и тогда можно будет определить положение шлака в четырехкомпонентной системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. На рис. 3.18 представлена четырехкомпонентная диаграмма $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, представляющая собой вид тетраэдра. $\beta\text{-C}_2\text{S}$ единственный минерал доменного шлака, обладающий вяжущими свойствами при нормальной температуре и обычном давлении паров воды. Вяжущие свойства кристаллического шлака незначительны или он совсем ими не обладает, а приобретает их только после быстрого охлаждения, сопровождающегося образованием стекловидной фазы.

В состав тетраэдра входят оксиды, двойные и тройные соединения, а также соединительные плоскости, по которым наблюдается образование твердых растворов. Наиболее важны твердые растворы, которые образуют целый ряд от окерматита $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ или 2CaO до геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Другие фазы, например $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и пироксены могут

В табл. 3.1 представлены возможные системы, расположенные в области с высоким содержанием кремнезема в границах тетраэдра $\text{MgO} - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$.

Т а б л и ц а 3.1

Возможные системы,
расположенные в области с высоким содержанием SiO_2

№ п/п	Системы
1	Кремнезем-форстерит-анортит: $\text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$
2	Окреманит – геленит: $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
3	Окреманит – геленит – псевдоволластонит: $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \alpha\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
4	Псевдоволластонит – анортит – диопсид: $\alpha - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
5	Форстерит – анортит – диопсид: $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$
6	Анортит – окерманит: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$
7	Псевдоволластонит: $\text{Mg} \cdot \text{SiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$
8	Анортит окерманит – диопсид: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$
9	$\text{Mg} \cdot \text{SiO}_3$ – диопсид – анортит: $\text{MgSiO}_3 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

В табл. 3.2 представлены возможные системы, расположенные в области с высоким содержанием глинозема Al_2O_3 .

Т а б л и ц а 3.2

№ п/п	Системы
1	Геленит – шпинель: $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
2	Анортит – шпинель: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
3	Анортит – геленит – шпинель: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
4	Геленат – шпинель – корунд: $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$
5	Анортит – периклаз – корунд: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$
6	Анортит–форстерит – шпинель: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
7	Анортит – периклаз – форстерит: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$

Табл. 3.1 и 3.2 показывают, что в области с высоким содержанием кремнезема SiO_2 преобладают тройные соединения. В области же с повышенным содержанием глинозема Al_2O_3 наряду с тройными соединениями формируются двойные соединения и оксиды (периклаз MgO).

В табл. 3.3 представлены возможные системы в области тетраэдра с высоким содержанием CaO .

Т а б л и ц а 3.3

Возможные системы в области тетраэдра
с повышенным содержанием CaO

№ п/п	Системы
1	$\text{MgO} - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
2	$\text{CaO} - \text{MgO} - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
3	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
4	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$

В данной системе формируются преимущественно двойные соединения – силикаты и алюминаты кальция, а также форстерит, шпинель, периклаз MgO и CaO .

При содержании 5% MgO поля $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – минералов, составляющих основу портландцемента, занимают площади, не сильно отличающиеся от тех, которые занимали поля этих соединений в отсутствие MgO . При содержании MgO , равном 5,5% периклаз будет выделяться из расплава в виде крупных кристаллов, которые будут медленно гидратироваться уже после того, как бетон затвердел.

Последующее образование $\text{Mg}(\text{OH})_2$, обладающего меньшей чем периклаз MgO плотностью, вызовет разрушение. Смесь при температуре клинкерообразования содержит около 30% расплава. Для предотвращения насыщения расплава MgO ее содержание в клинкере не должно превышать 1,5-2%. Если клинкер, содержащий меньше 1,5-2,0% MgO , быстро охлаждается, то или MgO останется в виде стекла или она кристаллизуется в виде маленьких кристаллов, которые будут гидратироваться относительно быстро.

В состав кислых медленноохлажденных шлаков кроме перечисленных фаз вводят геденбертит: $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$, CaS , а также MnS , FeS . В медленноохлажденных нейтральных и основных шлаках присутствуют кроме перечисленных мервинит: $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, $\alpha'\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, CaS , MnS , FeS ; мелилиты – твердые растворы окерманита

и геленита; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (волластонит); $\alpha'\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (псевдоволластонит); ранкинит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$; монтгеллит: $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$; CaS , MnS , FeS ; шпинель $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$; форстерит $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$; FeO , MnO . Сера присутствует в количестве 0-2%. FeO , MnO и сера образуют твердые растворы с основными минералами шлака, а при более значительном их содержании выделяются в виде фаз: магнетит Fe_3O_4 , вюстит FeO , FeS , MnS , CaS ; тефроит $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$; родонит – $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$; шпинель $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. В некоторых шлаках присутствуют титанаты – перовскит, ильменит; фториды (флюорит CaF_2), карбиды, пироксены.

В быстроохлажденных основных шлаках основной фазой является стекловидная фаза с включениями минерала ольдгамита CaS . Другие фазы: $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, ранкинит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, мелелиты.

Быстроохлажденные кислые шлаки содержат окерманит, псевдоволластонит; если содержание Al_2O_3 велико, то анортит и силикофосфаты. Грануляция шлаков осуществляется различными методами. Наполненные водой бетонные бассейны размещают около доменной печи. Шлак по огнеупорным желобам выливается в эти бассейны. Такой способ обеспечивает грануляцию при наиболее высокой температуре и достаточно экономичен. По другому способу водная струя высокого давления направляется на шлаковый поток, вытекающий из желоба, чтобы резко охладить шлак и получить его в виде мелких частиц [8, 9, 12, 13, 14, 21, 59, 60].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Бетон является универсальным строительным материалом, вследствие чего в монографии рассматривается этот композиционный материал на неорганическом вяжущем – наногидросиликатах кальция. Рассматриваются коллоидно-химические свойства бетонной смеси, фазовый портрет системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, формирующейся в ней. Затвердевший бетон рассматривается как коллоидная система, состоящая из твердой дисперсной фазы из крупного заполнителя и наполнителя и непрерывной твердой дисперсионной среды наноразмерных гидросиликатов кальция. Процессы схватывания и твердения бетона рассматриваются как проявление химического эффекта наноразмерных гидросиликатов кальция, а бетон – как наноконпозиционный материал. Рассматривается химическая коррозия бетона и факторы, влияющие на этот процесс.

Поскольку строительные материалы многокомпонентные многофазные системы, то в монографии рассматривается равновесие в таких гетерогенных системах и как двойная система цементного клинкера – CaO-SiO_2 , тройная система $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и четверная система доменных гранулированных шлаков – $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рояк, Г.С. Бетон и железобетон [Текст] / Г.С. Рояк. – 1959. – №7. – С.35.
2. Розенталь, Н.К. Бетон и железобетон – пути развития [Текст]: сб. тр. II Междунар. конф. / Н.К. Розенталь, Г.В. Любарская. – М.: Дипак, 2005. – С.410-415.
3. Байков, А.А. Гидравлические цементы и гидравлические добавки, их состав, твердение и разрушение в природных условиях [Текст] / А.А. Байков. – М.: НКП1, 1927. – Вып.71.
4. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов [Текст] / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Госстройиздат, 1972. – 351 с.
5. Десов, А.Е. Вибрированный бетон [Текст] / А.Е. Десов. – М.: Гостройиздат, 1965.
6. Боженков, П.И. Физико-химические аспекты технического синтеза гидросиликатов кальция и основные направления использования в строительстве материалов на их основе [Текст] / П.И. Боженков, Б.А. Григорьев // Гидросиликаты кальция и их применение: тезисы докл. все-союзного семинара. – Каунас, 1980. – С. 21.
7. Дерягин, Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок [Текст] / Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1986. – 185 с.
8. Стейнор, Г. Реакции и термохимия гидратации цемента при обычной температуре [Текст] / Г. Стейнор // Третий междунар. конгресс по химии цемента: сб. тр. – М.: Госстройиздат, 1958. – С. 177.
9. Тейлор, Х.Ф.У. Кристаллохимия продуктов гидратации портланд-цемента [Текст] / Х.Ф.У. Тейлор. – М.: Госстройиздат, 1965.
10. Мамедов, Х.С. О кристаллической структуре тоберморита [Текст] / Х.С. Мамедов, Н.В. Белов // ДАН СССР. – 1958. – №123. – С.163-165.
11. Мамедов, Х.С. [Текст] / Мамедов Х.С., Белов Н.В. // ДАН СССР, 104, 4, 1955; 121, 4, 1958; 121, 5, 1958; 123, 1, 1958; 123, 4, 1958.
12. Менделеев, Д.И. Основы химии [Текст] / Д.И. Менделеев.–М., 1973. – Т. 1.
13. Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ [Текст] / Н.С. Курнаков. – М.: АН ССН, 1940. – 553 с.
14. Сирота, Н.Н. Физико-химическая природа фаз переменного состава [Текст] / Н.Н. Сирота. – Минск: Наука и техника, 1970. – 286 с.
15. Петров, Ю.Н. Кластеры и малые частицы [Текст] / Ю.Н. Петров. – М.: Наука, 1986. – 196 с.
16. Гусев, А.И // Успехи физической химии. – 1998. – Т.168. – №1. – С.105.
17. Андриевский, Р.А. Получение и свойства нанокристаллических и тугоплавких соединений [Текст] / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 1994. – Т.63. – №5. – с.431.

18. Макридин, Н.И. О влиянии затравок структурообразования на синтез прочности цементного камня [Текст]: сб. тр. / Н.И. Макридин, В.Н. Вернигорова, И.Н. Максимова. – Саранск: Мордовский ун-т, 2002. – С. 199.
19. Ходаков, Г.С. Изменение удельной поверхности твердой фазы в процессах твердения минеральных вяжущих [Текст] / Г.С. Ходаков, Л.И. Эдельман, Г.Г. Корниенко // Коллоидный журнал. – 1962. – Т.24. – Вып.3. – С.332.
20. Вернигорова, В.Н. Концентрационные колебания в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Текст] / В.Н. Вернигорова, П.Р. Таубе // ЖФХ. – 1979. – Т.53. – №4. – С. 966.
21. Урусов, В.С. Теория изоморфной смесимости [Текст] / В.С. Урусов. – М.: Наука, 1977. – 376 с.
22. Хисина, Н.Р. О спинодальном механизме распада изоморфных смесей минералов [Текст] / Н.Р. Хисина, В.С. Урусов // Геохимия. – 1972. – №7. – С.775.
23. Марфунин, А.С. Введение в физику минералов [Текст] / А.С. Марфунин. – М.: Недра, 1974. – 324 с.
24. Берг, О.Я. Физические основы теории прочности бетона и железобетона [Текст] / О.Я. Берг. – М.: Наука, 1962. – 96 с.
25. Дёсов, А.Е. Некоторые вопросы структуры, прочности и деформации бетонов [Текст] / А.Е. Дёсов // Структура, прочность и деформация бетонов: сб. – М.: Стройиздат, 1966. – С. 4-58.
26. Конторова, Т.А. Статистическая теория хрупкой прочности реальных кристаллов [Текст] / Т.А. Конторова, Я.И. Френкель // ЖТФ. – Т.11. – Вып. 3. – С.94.
27. Чечулин, Б.Б. К статистической теории хрупкой прочности [Текст] / Б.Б. Чечулин // ЖТФ. – 1954. – Т. 24. – Вып. 2.
28. Ребиндер, П.А. Проблемы образования дисперсных систем и структур в этих системах; физико-химическая механика дисперсных структур и твердых тел [Текст] / П.А. Ребиндер // Современные проблемы физической химии. – М.: МГУ, 1968. – Т. 3. – С. 334-409.
29. Griffith, A.A. The phenomena of rupture and flow in solids / A.A. Griffith. – London, 1921. – 197 p.
30. Надаи, А. Пластичность и разрушение твердых тел [Текст] / А. Надаи. – М.: Стройиздат, 1954. – 430 с.
31. Журков, С.Н. Физические основы прочности [Текст] / С.Н. Журков // Междунар. ежегодник «Наука и человечество». – М.: АН СССР, 1973. – С. 177-193.
32. Вернигорова, В.Н. О химическом аспекте влияния ГСК на синтез прочности цементного камня [Текст]: сб. тр. / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, И.Н. Максимова. – Саранск: Мордовский ун-т, 2002. – С. 46.

33. Таубе, П.Р. Превращения твердой фазы в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ под действием ПАВ [Текст] / П.Р. Таубе, В.Н. Вернигорова // Изв. высших учебных заведений: сер. Химия и химическая технология. – 1974. – Т. XVII. – Вып. 12. – С. 1769-1772.
34. Красильников, К.Г. Физико-химия собственных деформаций цементного камня [Текст] / К.Г. Красильников, Л.В. Никитина, Н.Н. Скоблинская. – М.: Стройиздат, 1980. – 256 с.
35. Коренькова, С.Ф. Долговечность строительных материалов [Текст] / С.Ф. Коренькова, А.А. Шентяпин, В.П. Попов. – Самара: СГАСА, 2002. – 123 с.
36. Вернигорова, В.Н. О химическом аспекте влияния ГСК на синтез прочности цементного камня [Текст]: сб. тр. / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, И.Н. Максимова. – Саранск: Мордовский ун-т, 2002. – С. 46.
37. Хираока. Краун – соединения. Свойства и применение [Текст] / Хираока; пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 363 с.
38. Лыков, А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах [Текст] / А.В. Лыков. – М.: ГИТТЛ, 1954. – 242 с.
39. Мощанский, Н.А. Плотность и стойкость бетона [Текст] / Н.А. Мощанский. – М.: Госстройиздат, 1951. – 248 с.
40. Чеховский, Ю.В. Изменение пористой структуры и форм связи в цементном камне в процессе его твердения [Текст] / Ю.В. Чеховский, В.Э. Лейрих, В.М. Казанский // Коллоидный журнал. – 1965. – Т. 27. – № 1. – С.15.
41. Эдельман, Л.И. Исследование распределения пор по размерам в цементном камне [Текст] / Л.И. Эдельман, Д.С. Соминский, Н.В. Копчикова // Коллоидный журнал. – 1961. – Т.23. – № 2. – 546 с.
42. Ходаков, Г.С. Исследование процессов диспергирования кварца [Текст]: автореф. дис. ... канд. наук / Г.С. Ходаков. – М., 1960.
43. Любимова, Т.Ю. Процессы кристаллизационного структурообразования в зоне контакта между заполнителем и вяжущим в цементном бетоне [Текст] / Т.Ю. Любимова, Э.Р. Пинус // Коллоидный журнал. – 1962. – Т. 24. – № 5.
44. Вернигорова, В.Н. О прочности и долговечности цементного камня и бетона [Текст] / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, И.Н. Максимова, Н.П. Шалыгин, В.М. Тростянский // Современное состояние и перспективы развития строительного материаловедения; 8-е акад. чтения РААСН: сб. – Самара, 2004. – С. 115-117.
45. Мацуяма Хироёси, Мацуи Кунио, Симизу Тадаси, Патент на изобретение №2253635.
46. Номенклатура продукции наноиндустрии, подлежащей сертификации в системе добровольной сертификации продукции наноиндустрии «Наносертификация». – М.

47. Урьев, Н.Б. Физико-химические технологии дисперсных систем и материалов [Текст] / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1988. – 388 с.
48. Москвин В.М. Коррозия бетона. – М.: Госстройиздат, 1952. – 337 с.
49. Справочник «Защита от коррозии, старения, биоповреждений машин, оборудования и сооружений» / под ред. А.А.Герасименко.– М.: Машиностроение, 1987. – Т.1. – 688 с.
50. Москвин, В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы из защиты [Текст] / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузеев. – М.: Стойиздат, 1980. – 187с.
51. Тейлор, Х. Химия цемента [Текст] / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
52. Пауэрс, Т. Физические свойства цементного теста и камня [Текст] / Т. Пауэрс // 4-й Междунар. конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1961. – С.165.
53. Стольников, В.В. Исследования по гидротехническому бетону [Текст] / В.В. Стольников. – М.: Госэнергоиздат, 1962. – 166 с.
54. Ступаченко, П.П. Структурная пористость и ее связь со свойствами цементных, силикатных и гипсовых материалов [Текст] / П.П. Ступаченко // Тр. Дальневосточного политехн. ин-та.– 1964. – Т. 63. – Вып. 1. – 197 с.
55. Торвальдсон, Т. Солестойкость растворов и бетонов [Текст] / Т. Торвальдсон // 3-й Междунар. конгресс по химии цемента. – М.: Госстройиздат, 1958. – 267 с.
56. Шестоперов, С.В. Долговечность бетона [Текст] / С.В. Шестоперов. – М.: Автотрансиздат, 1966. – 500 с.
57. Вернигорова, В.Н. Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция в композиционных материалах на основе системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Текст] / В.Н. Вернигорова. – Пенза: ЦНТИ, 2001. – 394 с.
58. Журавлев, В.Ф. Сцепление цементного камня с различными материалами [Текст] / В.Ф. Журавлев, Н.П. Штейерт // Цемент. – 1952. – №1. – С. 5.
59. Ботвинкин, О.К. Введение в физическую химию силикатов [Текст] / О.К. Ботвинкин; Под. ред. д.т.н., проф. Б.С. Швецова – Москва-Ленинград: Гос. изд-во легкой промышл., 1938. – 284 с.
60. Кузнецов, В.В. Физическая и коллоидная химия [Текст] / В.В. Кузнецов. – М. Высшая школа, 1968. – 379 с.

Научное издание

Вернигорова Вера Никифоровна
Махамбетова Камажай Нурабуллаевна
Саденко Сергей Михайлович

**ХИМИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ**

Монография

В авторской редакции
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 19.08.2014. Формат 60×84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 9,47. Уч.-изд.л. 10,2. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.
Заказ № 275.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.