

Кучеренко А.А., Кучеренко Р.А. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры)

**На наноуровне зерно цемента – это зеркало цементного камня, бетона. Показана идентичность их по химическому, минералогическому составам и по структуре.**

Ранее [1,2], ставился вопрос о необходимости разработки нанотехнологии бетона и, на базе ее, компьютерного бетоноведения. В продолжение изложенного расчет расходной (гидратации минералов) и приходной (возникновение новообразований) частей цемента вели с учетом расхода его на 1 м<sup>3</sup> бетона. При этом предполагалась 100%-ная гидратация минералов и принимался усредненный диаметр зерна цемента. Однако то, что для макроуровня (сантиметры, дециметры) приемлемо, для наноуровня (нано, пико) – громоздко. Поэтому для наноуровня эта идеализация заставляет нас выбрать тот усредненный диаметр зерна цемента, который тоже даст 100%-ную гидратацию его минералов.

Большинство [3] основных минералов портландцемента за 28 суток гидратируют в среднем на глубину (радиус) около 9,2 мкм. С некоторыми допущениями 100%-ную гидратацию даст (и в качестве модели в настоящей статье его приняли) усредненный размер зерна цемента диаметром 20 мкм. Это больше размера «нанометр» в 20 000 раз. И этот размер зерна мы принимали в предыдущих [1,2] публикациях.

Исходными данными послужил усредненный минералогический состав 79-ти цементных заводов, %: C<sub>2</sub>S – 23,1; C<sub>3</sub>S – 52,1; C<sub>3</sub>A – 7,5; C<sub>4</sub>AF – 13,3; CSH<sub>2</sub> – 3,2 и CaO<sub>св</sub> – 0,8. Учтены исследования [4], о том, что химический состав цемента практически не зависит от его дисперсности: она меняется в 2 раза, а химсостав – в среднем, в пределах ±1,75%. Тогда в зерне цемента диаметром 20 мкм содержится следующее количество минералов (n·10<sup>10</sup> шт): C<sub>2</sub>S = 810; C<sub>3</sub>S = 1380; C<sub>3</sub>A = 167; C<sub>4</sub>AF = 165; CSH<sub>2</sub> = 112 и CaO<sub>св</sub> = 86.

Известно, что результатом гидратации минералов C<sub>2</sub>S и C<sub>3</sub>S могут быть одно- и многоосновные гидроминералы. Поэтому в расчетах приняты следующие реакции: для C<sub>2</sub>S 1) C<sub>2</sub>S + H<sub>2</sub>O = CSH + CH и 2) C<sub>2</sub>S + H<sub>2</sub>O = CSH, а для C<sub>3</sub>S 1) 2C<sub>3</sub>S + 6H<sub>2</sub>O = C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub> + 3CH и 2) C<sub>3</sub>S + 2H<sub>2</sub>O = C<sub>2</sub>SH<sub>2</sub> + CH

На каждый минерал приняты по две реакции, хотя их может быть значительно больше. Главное, что нанотехнологический подход требует значительно больше знаний о новообразованиях. Слишком велико их разнообразие, условия получения, количественное и качественное соотношение, их физико-механические характеристики и т.д. Так, нам известны четыре ведущих минерала (алит и т.д.). Надо остановиться и на малом количестве ведущих новообразований. Отсутствие этих знаний порождает компромиссное решение: 50% минералов расходовать на одну реакцию, а остальные 50% - на другую. В результате получен следующий баланс гидратации силикатов кальция, табл 1.

Таблица 1. Материальный баланс гидратации силикатов кальция

Расход минералов и воды		Приход новообразований	
Минералы	Количество $N_i 10^{10}$ , шт	Новообразова ния	Количество $N_i 10^{10}$ , шт
$C_2S$	810	$CSH$	405
$C_3S$	1380	$C_2SH$	405
$H_2O$	4665	$C_2SH_2$	690
		$C_3S_2H_3$	345
		$Ca(OH)_2$	2130
Закон сохранения масс, граммы			
	$891974 10^{-14}$		$892785 10^{-14}$
Точность расчетов – 0,09%			

Таким образом, отношение массы химически связанной воды к массе исходных минералов ( $C_2S$  и  $C_3S$ ) находится в пределах 15,7-19,8% (в среднем 18%). Силикатная фаза, гидратируясь, поставляет молекул  $Ca(OH)_2$  в 1,5 раза больше, чем всех вместе взятых молекул гидроминералов.

Аналогично рассчитан баланс гидратации минералов  $C_3A$ ,  $C_4AF$ , табл 2. Минерал  $C_3A$  вступает во взаимодействие прежде всего с  $CSH_2$ . При этом последний практически полностью за короткий период преобразуется в этtringит по формуле:  $2(CSH_2) + C_3A + 22H = 0,67(C_3ACSH_{31}) + 0,083(AH_3) + 0,25(C_4AH_{19})$ . Оставшийся  $C_3A$  нами равномерно распределен (из-за отсутствия точных сведений) на следующие две реакции:  $C_3A + 6H + C_3AH_6$  и  $2(C_3A) + 27H = C_2AH_8 = C_4AH_{19}$ . Минерал  $C_4AF$  полностью используется на реакцию  $C_4AF + 7H = C_3AH_6 + CFH$ . Однако последнее новообразование взаимодействует с новообразованием цементного клинкера по реакции:  $CFH + 3CH + 10H = C_4AF_{13}$ .

Таблица 2. Материальный баланс преобразования минералов алюминатной и алюмоферритной фаз

Расход минералов и воды		Приход новообразований	
Наименование	Количество, $N_i 10^{10}$ , шт	Наименование гидроминералов	Количество, $N_i 10^{10}$ , шт
$C_3F$	167	$AH_3$	5
$CSH_2$	112	$C_2AH_8$	28
$C_4AF$	165	$C_3AH_6$	120
$CFH$	165	$C_3AS_3H_{31}$	38
$CH$	495	$C_4AH_{19}$	42
$H_2O$	4958	$CFH$	165
		$C_4FH_{13}$	165
Закон сохранения веществ, грамм			
	$512842 \cdot 10^{-14}$		$513495 \cdot 10^{-14}$
Точность расчетов 0,13%			

Таким образом, отношение массы химически связанной воды к исходным минералам ( $C_3A$  и  $C_4AF$ ) составляет 59-65% (в среднем 62%), что в 4,4 раза больше, чем у гидросиликатов кальция. Наблюдается кругооборот 15%  $Ca(OH)_2$ , т.е. воспроизводство, а затем потребление его для хода других химических реакций. Имеется промежуточная фаза  $CFH$ , которая возникает, а затем, в качестве исходного сырья, преобразуется в многоосновные гидроферриты кальция. При этом потребляется довольно большое количество воды затворения: 10 молекул  $H_2O$  на 1 молекулу  $CFH$ . Это 30,1 л на  $1 м^3$  бетона, т.е. 14,3% от всего количества воды затворения.

По массе  $Ca(OH)_2$  занимает 22,2% от массы всех новообразований, т.е. практически пятую часть твердого вещества. Возникает вопрос: при каком количестве молекул в единице объема бетона можно сохранить основное предназначение  $Ca(OH)_2$ : положительное – щелочность среды и свести к минимуму отрицательное – выщелачивание. Какую часть  $Ca(OH)_2$  можно перевести в более плотное и прочное вещество. Например, добавка аморфного микрокремнезема соответствующего зернового состава может дать гидросиликат кальция -  $xCaOySiO_2zH_2O$ . Уверенность в возможности этих реакций в том, что рассматривая гашение  $CaO$  на молекулярном уровне, мы встречаемся с тем, что этот процесс может происходить в замкнутых нано-, микрообъемах: прожилках оксидов  $CaO$  внутри других оксидов минералов цементного клинкера, в порах и капиллярах заполнителя в зоне контакта, внутри гелеобразной фазы, при

запоздалом гашении извести в среде твердых составляющих и т.п. В таких микрообъемах практически нет потерь тепла, а гашение извести не только может превышать 100°C, но и достигать температуры воспламенения дерева [5]. Вода переходит в пар с возможным повышением давления среды при 110°C до 1,4 ати, а при 170°C – 7,8 ати. Замкнутая система конструкционно всегда имеет стенки из других оксидов. Процесс гашения извести в таких микрообъемах совмещен с процессом образований гидроминералов, т.е. практически сопровождается гидратационным твердением извести по Осину Б.В. Исключить наличие подобного невозможно, а подтвердить или опровергнуть физическую и химическую возможность подобного необходимо. Тем более, что в технической литературе имеются сведения о “разрыхлении системы” (очевидно слабой и гелеобразной) в этот период.

Отношение химически связанной воды к твердой части эттрингита составляет 137,7%. На данном этапе рассматриваемая фаза не воспроизводит портландит.

Анализ изложенного в этой статье и результатов [2] приведен в табл.3.

Таблица 3. Сохранение массы веществ, вступивших в реакцию и образовавшихся в результате нее

Наименование веществ	Количество веществ, шт		Масса веществ	
	в 1 м <sup>3</sup> бетона N <sub>i</sub> 10 <sup>24</sup>	в 1 зерне цемента, N <sub>i</sub> 10 <sup>10</sup>	в 1 м <sup>3</sup> бетона, кг	в 1 зерне цемента, G <sub>i</sub> 10 <sup>-10</sup> , г
<b>Расход исходных и промежуточных веществ</b>				
C <sub>2</sub> S	382	810	109	23,1
C <sub>3</sub> S	648	1380	245	52,1
C <sub>3</sub> A	78,9	167	35	7,5
C <sub>4</sub> AF	77,7	165	62,6	13,2
CaO <sub>св</sub>	40,5	86	3,8	0,8
CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	52,6	112	15	3,2
Ca(OH) <sub>2</sub>	233	495	2,9	6,1
CFH	77,7	165	30,1	6,4
H <sub>2</sub> O <sub>х.с.</sub>	5463	9709	163,3	29
H <sub>2</sub> O <sub>св</sub>			46,7	-
<b>Сумма</b>	<b>7053</b>	<b>13089</b>	<b>713</b>	<b>142</b>
<b>Приход новообразований</b>				
CSH	191	405	42,4	9
C <sub>2</sub> SH	191	405	60,2	12,8

$C_2SH_2$	324	690	111,8	23,8
$C_3S_2H_3$	162	345	92	19,6
$C_2AH_8$	13,2	28	7,8	1,7
$C_3AH_6$	104	220	65,2	13,8
$C_3ACs_3H_{31}$	17,6	38	36,1	7,8
$C_4AH_{19}$	19,7	42	21,9	4,7
$AH_3$	2,5	5	0,7	0,1
$CFH$	77,7	165	30,1	6,4
$C_4FH_{13}$	77,7	165	79,7	16,9
$Ca(OH)_2$	1275	2216	156,8	27,3
Сумма	2455	4724	705	144
Точность расчета			1,2%	1,8%

Минералы цементного клинкера только потребляют воду, но не воспроизводят ее. В то же время, воспроизводство воды в результате химических реакций могло бы стать одним из наилучших приемов и элементов механизма пластификации бетонных смесей. Это была бы высокая однородность распределения химически воспроизведенной воды в объеме бетона, как элемента смазки, и возможность управления этим процессом. В цементном тесте быстро и много возникает  $Ca(OH)_2$ . Это исходное сырье для воспроизводства воды в результате синтеза его с кислотами (органическими и неорганическими), кислотными оксидами ( $FeO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $P_2O_5$  и др.), карбонильными ( $COOH$ ) и аминными ( $NH_2$ ) группами, фенолами и др. В большинстве часть этих веществ и входит в состав добавок пластификаторов. Именно кислотная основа добавок плюс  $Ca(OH)_2$  – источник воспроизводства свободной воды, которая скрытно от технолога может быть одним из механизмов пластификации бетонной смеси.

Вода в бетоне - химически и физически связана. Первая участвует в превращении веществ (синтез, реакции гидратации), вторая – в технологическом обеспечении этого. Количество воды для гидратации минералов и в целом цемента приведено в табл. 4

Таблица 4. Количество химически связанной воды при гидратации минералов цементного клинкера

Отношение	Количество $H_2O$ , %	Отношение	Количество $H_2O$ , %
$H_2O : C_2S$	15,7	$H_2O : C_4AF$	59,4
$H_2O : C_3S$	19,8	$H_2O : C_3AS_3$	137,7
$H_2O : C_3A$	64,9	$H_2O : \text{Цемент}$	27,7

Исходя из результатов ее, не ясно почему мы считаем, что для химических реакций цемента идет 15% воды. Тем более, что минимальное водоминеральное отношение 0,157, а максимальное – 1,377.

Количество гидроминералов в 2,8 раза меньше количества исходных минералов и вступивших в реакцию молекул воды. При сохранении закона постоянства масс прихода и расхода, это говорит о том, что во столько же раз гидроминералы тяжелее исходных веществ, что еще раз подтверждает важность гравитационной составляющей в уплотнении смеси.

По степени гидратации все зерна цемента можно разделить на две группы: полностью (на 100%) и частично (менее 100%) прогидратировали за 28 суток (к моменту эксплуатационно зрелого бетона). Границей перехода может служить зерно цемента диаметром 20 мк: до этой цифры – практически полная (не полностью гидратирует  $C_2S$ ), а более – частичная (с заполнителем в виде части негидратированного зерна цемента) гидратация. Значит зерно цемента – это синтезированный цементный камень с заполнителем в виде негидратированных зерен белита и частей зерен диаметром более 20 мк.

### **Выводы**

По химико-минералогическому составу и по структуре (соотношению твердой, жидкой и газообразной фаз) при нанотехнологических расчетах усредненное зерно цемента может служить моделью (зеркалом) цементного камня (бетона).

### **Литература**

1. Кучеренко А.А. О механизме пластификации бетонных смесей. Вестник ОГАСА вып. 25, Одесса, 2007.
2. Кучеренко А.А. О истоках компьютерного бетоноведения.. Там же, вып 26.
3. Кузнецова Т.В. и др. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1989
4. Ахвердов И.Н. Высокопрочный бетон. гси, М.: 1961.
5. Бутт Ю.М. и др. Технология вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1965.