

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

**Тужавіння цементного тіста – це перетворення мінералів цементу та води у гідромінерали, а останніх – у цементний камінь. Процес – фізико-хімічний, а тому й динамічний. Неминуча наявність рушійних сил, скоріше забезпечуючих, ніж супроводжуючих процес тужавлення. Що це за сили і яка величина їх? Продовження статті «Теория твердения вяжущих».**

Отвердевание вяжущего – это сращивание материальных частиц как электростатически заряженных так и электронейтральных. Любое твёрдое вещество и наименьшее, атом, представляет собой систему электрических зарядов. Атом, отдавший часть электронов, превращается в положительно заряженный ион. Притяжение их друг к другу – простейший тип создания твёрдого вещества. Это связь ионная, полярная. Силы электростатические и величина притяжения пропорциональна квадрату расстояния между ними ( $r$ ). В этих ионах количество протонов и электронов разное.

Атом (молекула, частица), содержащий одинаковое количество протонов и электронов, – электронейтрален: электростатические силы скомпенсированы и равны нулю. Однако и в нём расположение зарядов (протонов и электронов) может быть симметричным и несимметричным. При симметричном расположении зарядов электростатические силы могут возникнуть только от влияния одного атома на другое и наоборот. У каждого из них разная масса, прочность, величина заряда и т.п. При сближении таких атомов эти неоднородности свойств смещают их заряды. И симметричные атомы (молекулы, частицы) превращаются в несимметричные – диполи, квадруполь, октоуполь [1]. У них все отрицательные заряды сдвинуты на некоторое расстояние относительно положительных. Возникает разность зарядов между соседними диполями и электростатические силы притяжения их пропорциональны уже четвёртой степени расстояния между ними. Сдвинутые относительно друг друга, два синтезированных (сросшихся) диполя, дают новообразование под названием квадруполь. Между квадруполями тоже есть силы притяжения, но величина их определяется уже шестой степенью расстояния между ними. Два противоположных по знаку заряда квадруполя, сдвинутых друг относительно друга и сросшихся – это октоуполь. И они притягиваются друг с другом и т.д. Эти взаимодействия мы относим к химическим процессам – синтезу.

Если дисперсные частицы в виде атомов или молекул геля нейтральны (валентные связи отсутствуют), то они все равно создают сросшиеся кристаллические структуры. Им присущи силы тяжести и силы взаимного притяжения, но они малы. Другим участником геля и создания твердого тела служит дисперсионная среда - вода, тоже с электронейтральными молекулами. А в предатомарный период, когда частицы далеки друг от друга (толстая водная оболочка на них), никаких взаимодействий между ними не происходит. Однако под действием сил тяжести они оседают, уплотняются и приближаются друг к другу, а водная оболочка вокруг них становится все тоньше. Силы поверхностного натяжения воды повышаются. От этого повышаются и силы связи между нейтральными соседними частицами. Эта связь носит название дисперсионной. В итоге это две соседних твердых нейтральных частицы, между которыми молекулы  $H_2O$  или их составляющие  $H^+$  и  $OH^-$ . И чем тоньше слой дисперсионной среды ( $H_2O$ ) между твердыми частицами, тем прочнее дисперсионная связь, превращающая два компонента в единое твердое тело. Здесь [(частица)-О-Н...Н-О-(частица)] между твердыми нейтральными частицами водородная связь. Дисперсионные связи на порядок ниже химических связей и проявляются они на значительно больших расстояниях между взаимодействующими частицами. И в то же время вполне очевидно, что со временем, при потере влаги, между этими частицами может возникнуть и ковалентная (частица (:)) частица) связь с обобщественными электронами электронных облаков каждой из них.

Синтез сопровождается процессами физическими – силами ориентации, динамическими и молекулярными. Ионы, диполи и т.п. при сближении не только притягиваются, но и взаимно ориентируются. Сближаясь они так поворачиваются, чтобы было притяжение (как иголки к магниту) [1].

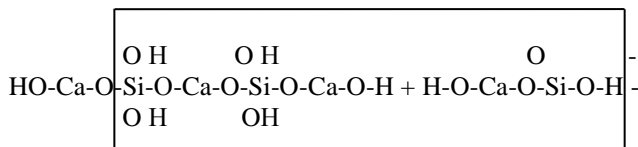
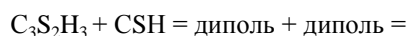
После синтеза мы имеем дело уже не с каждым атомом в отдельности и электронами, им принадлежащими. Это уже коллективная, неделимая система (из двух атомов, диполей и др.), в которой и электроны общие. Химическая связь – это взаимодействие в виде облака зарядов, распределенных в пространстве вокруг соседних синтезируемых твердых частиц. Поэтому электроны, принадлежавшие разным атомам у каждого синтезируемого гидроминерала, после синтеза обобществляются, т.е. становятся коллективными. Но получается не просто сумма электронов. Это большое количество их и от них большое количество высокочастотных квантовых колебаний. А частота колебаний (динамика) отождествляется с энергией электронов и силой связи двух атомов (молекул или других частиц) [1].

Поэтому, конструируя твердое вещество (бетон), мы встречаемся с двумя системами: 1) из противоположно заряженных ионов с электростатической связью: ионные или полярные, т.е. положительные и отрицательные; 2) из нейтральных частиц, в которых преобладают квантовые динамические силы.

В приготовленной бетонной смеси с достаточно большим расходом воды все больше прибавляются (от растворения, диспергации минералов цемента) ионные системы и хаотичная смесь положительно и отрицательно заряженных ионов, постоянно меняющихся местами, но разделённых водной средой. Под действием вибрации (уплотнения) или по мере уменьшения количества воды (гидратация, смачивание раскрывшихся поверхностей цемента), а значит повышения концентрации, вместо хаотичной смеси (в большом количестве воды) возникает правильно расположенная (ориентированная) система ионов (в малом количестве воды) с уменьшением расстояния между ними. Теперь уже срабатывают электростатические силы притяжения, под действием которых, они стремятся сблизиться. Сближаясь, ионы одного знака собираются вокруг ионов другого знака. Из звеньев (+ -) составляются плоские цепочки (+---+---+---), а из них - пространственный каркас. В уплотненном бетоне в нижних слоях цементных прослоек, где атомарное сближение достигнуто возникает первая цепочка синтезированных ионов, на нее наслаивается следующая и т.д. Это последовательность, закономерность процесса. Фактически это не зависит от ориентации цепочек, а только от того, в каком месте достигнуто ( $r < 1$  нм) атомарное сближение. Это не только последовательность, но и параллельность, совмещенность синтеза в разных объемах твердеющего бетона и, возможно от этого, - дискретность, прерывистость синтезированных кристаллических систем (сообществ).

До синтеза в разных по виду единичных новообразованиях электроны находятся на разных энергетических уровнях. После срачивания (синтеза) гидроминералов, за счет новых величин электрических сил, наступает период гибридизации электронных орбит (по Полингу). Оно заключается в выравнивании величин связей электронов в «сросшихся», синтезированных в скелет, частицах (гидроминералов и др.), образующих твердое тело (бетон). Гибридизация в том, что вместо неравноценных (например, одной s- и трех p-орбит и т.д.) возникнут равноценные четыре (например  $sp^3$ ) орбиты. Такая перестройка приводит к большему перекрыванию электронных облаков сросшихся гидроминералов, что дает выигрыш в энергии их связи. Скелет бетона имеет пространственное расположение гидроминералов и атомов в них. Сила связи между ними разная. Поэтому очень важно, что каждому типу гибридизации соответствует совершенно определенная геометрическая ориентация возникающих связей одних атомов относительно соседних.

Например, двойные связи Si=O в гидроминерале CSH после синтеза с  $C_3Si_2H_3$  перестраиваются в одинарные:



диполь

диполь

=

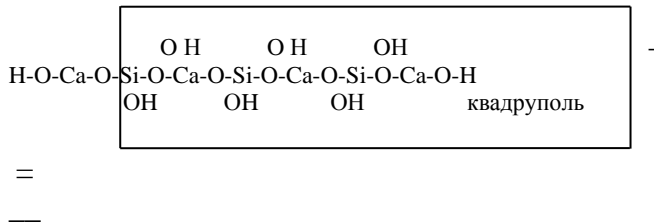
—

-

-

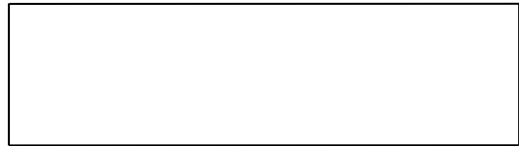
-

-



В этом квадруполе четко просматривается остов твердого новообразования из сильных многовалентных связей:

-Ca-O-Si-O-Ca-O-Si-O-Ca-O-Si-O-Ca- остовквадруполя



Нейтрализующие остов функциональные группы О-Н с более слабыми связями всегда готовы к разрыву, чтобы произошел синтез с другим квадруполем (или диполем) и возникло большее по объему твердое вещество октуполь и т.д. Реакция как бы многофазная (цепная) и пространственная. Многофазная – это один или несколько атомов одного гидроминерала синтезируют (срачиваются) с одним или несколькими атомами соседнего гидроминерала. Пространственная – один, например центральный гидроминерал, а со всех сторон с его атомами срачиваются атомы соседних гидроминералов и т.д. (аналог снежного кома) – процесс объемный, лавинообразный или замедленный.

Вряд ли этот процесс равномерный по количеству сростков в объеме бетона и во времени и потому есть предположение, что развивающийся кристаллический скелет бетона может захватывать, окантовывать, защемлять внутри себя части гелеобразной фазы. Очевидно присутствие последней обеспечивает длительный рост прочности бетона. Так формируется кристаллический каркас бетона. Мало их – прочность бетона слаба, все больше – рост прочности бетона во времени.

Поэтому можно предположить, что формирование кристаллического каркаса бетона сопровождается захватом в локальных местах гелеобразной фазы. Представляется, что гель (особенно при нормальных условиях твердения) длительно может сохраняться в бетоне и даже возможно мигрировать внутри кристаллической структуры. Но он постоянно трансформируется по изложенной нами схеме от неустойчивого состояния (вода + твердая фаза = гель) к устойчивому (твердая фаза = бетон), а это и есть рост прочности бетона во времени. Коагуляционно-кристаллизационная структура трансформируется в кристаллизационно-коагуляционную.

Атомарное взаимодействие частиц цемента обеспечивают, в основном, силы тяжести и притяжения. Силы тяжести прямо пропорциональны их массе. Силы притяжения электронейтральных частиц также определяются их массой, а электроразряженных – величиной их заряда. Минералы цемента состоят из атомов Ca, O, Si, Al и Fe, которые в растворе могут быть представлены положительно заряженными ионами, а кислород заряжен отрицательно. Практически имеем систему “ион кислорода – ионы металлов”, т.е. ион отрицательно заряженного кислорода в среде положительно заряженных ионов металла. Расчет взаимопритяжения металлов с кислородом, свидетельствует о том, что по силе притяжения ( $f \cdot 10^{-45}$  н.) кислорода металлы цементного клинкера располагаются в следующий ряд: Fe ( $f=1039$ ), Ca ( $f=746$ ), Si ( $f=522$ ), Al ( $f=502$ ). Это может означать, что остов скелета бетона в первую очередь будет формироваться из связей кислорода с железом и с кальцием, а с запозданием с кремнием и алюминием. Величина изменения силы притяжения атомов металла с кислородом колеблется в 2 раза.

В качестве функциональных групп остова каркаса бетона чаще всего служит О-Н ( $f=19$ ). Сила притяжения между атомами водорода и кислорода в 27 – 56 раз меньше сил притяжения кислорода атомами металла. Таким образом, в системах остова Н – О – Si  $\equiv$ , Н – О – Fe  $\equiv$ , Н – О – Ca – и Н – О – Al  $\equiv$  атом водорода (со слабой связью) может быть свободно замещен практически любым, возникшим вблизи атомом металла (с сильной связью) цемента и рост остова каркаса бетона может быть продолжен в любом направлении.

Таким образом, механизм отвердевания бетона можно представить в следующем виде, таблица 1.

Таблица 1

## Основные этапы преобразования минералов цемента в бетон

Процессы	Технология	Результат	Условия
Приготовление бетонной смеси	Зерна цемента в среде движущихся заполнителей и воды	Термодинамически устойчивое сырье переходит в неустойчивую (более активную) смесь [2].	Оптимальные режимы смешивания компонентов.  Однородность смеси
Диспергация зерен цемента и растворение минералов	Дробление заполнителем, адсорбция, гашение СаО, диффузия Н <sub>2</sub> О - разрушение связей	Водная суспензия твердых частиц, минералов и др.	Совмещение во времени скоростей растворения (разрушения зерен) и удаления продуктов распада в дисперсионную среду. Наличие максимума воды
Гидратация минералов цемента	Сквозьрастворная, топохимическая	Цементное тесто: вода, гидроминералы и др.	Совмещение во времени скоростей образования гидроминералов и удаления их от поверхности зерна цемента. Максимум воды затворения
Виброуплотнение бетонной смеси	Оседание твердых частиц под действием сил тяжести в бифуркационном потоке [3].	Отжатие воды, воздуха, повышение концентрации частиц	Совмещение частоты колебаний вибратора с собственной частотой колебаний цементного теста (зерен цемента).
Плотная упаковка гидроминералов.	Предатомарное взаимодействие твердой и жидкой фаз: силы гравитации и энергия связей гидроминералов.	Гель-фаза: минимизация толщины водных прослоек на гидроминералах. Сближение частиц до $r \approx 1$ нм	Совмещение во времени степени диспергирования зерен цемента с минимальной толщиной водных прослоек на полученных твердых частицах. Минимум свободной воды.
Синтез (срастание) гидроминералов и др. твердых частиц	Атомарное взаимодействие гидроминералов и других частиц при $r < 1$ нм	Электронейтральные частицы	Дисперсионные связи
		Электрозаряженные (ионы, диполи и др.) Кристаллический каркас	Образование остова (скелета) бетона и преобразование химически связанной Н <sub>2</sub> О в функциональные группы НО <sup>-</sup> и Н <sup>+</sup> . Связи ионные, ковалентные и другие.
Гибридизация внешних электронных орбит новообразований	Выравнивание величин энергии связей электронов внешних орбит новообразований	Однородность внешней энергии связи атомов бетона	Неравноценные до синтеза электронные внешние орбиты частиц после синтеза перестраиваются в равноценные синтезированного продукта
Стабилизация энергии внутренних валентных связей атомов новообразований	Переориентация двойных связей в одинарные, изменение угла связей, у слабых связей добавляются водородные мостики	Однородность величин связей, устойчивое состояние	Переход из неравновесного, неустойчивого состояния в устойчивое.

При каких же расстояниях между соседними атомами могла бы появиться однородность силы притяжения. Расчеты показывают, что взаимосвязь между силами притяжения атомов и величиной атомарного расстояния между ними тоже колеблется в 2 раза. Так, если принять, что атомы Al и O синтезируют при расстоянии между ними 0,4 нм, то другие с такой же силой вступят в связь с кислородом, находясь друг от друга на большем расстоянии: Si – O на 0,42 нм, Ca – O надо 0,59 нм, а Fe – O при 0,83 нм.

### ***Выводы***

Изучение вида и энергии связей, трансформации энергии связей атомов в энергию связи соединений, а последних – в твердое тело – это истоки конструирования бетона с заданными функциональными свойствами. С другой стороны, преобразование вида связи в менее качественную и ослабление энергии их позволят познать механизм коррозии бетона и, еще на наноуровне, целенаправленно и на научной основе находить способы предотвращения этого.

### ***Литература***

1. Иоффе А.Ф. О физике и физиках Наука. Л.: 1985. 544с.
2. Кучеренко А.А. Элементы самоорганизации в технологии бетонных смесей. Сб. НГАУ г.Новосибирск. 2005 с.94-100.
3. Кучеренко А.А., Кучеренко Р.А. Элементы самоорганизации в системе «подвижная бетонная смесь-вибрация». Вісник ОДАБА №20. Одесса,2005. С.176-184.