

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ / CONSTRUCTION MATERIALS

DOI: <https://doi.org/10.18454/mca.2021.23.1>

**ТЕОРИИ ТВЕРДЕНИЯ ГИПСА И ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА:
ТЕОРИИ ИЛИ «СКАЗКИ ПРО БЕЛОГО БЫЧКА»?**

Научная статья

Пшеничный Г.Н. *

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия

* Корреспондирующий автор (pgn46[at]mail.ru)

Аннотация

Механически перенесенная сквозрстворная схема твердения строительного гипса на портландцемент и бетоны не вызывает иных ассоциаций, кроме как отмеченной в названии статьи «сказки». Простейшие эксперименты и логика процесса ставят под сомнение базовые позиции сформировавшегося в строительном бетоноведении «теоретического фундамента». Какой же выход из создавшегося бетоноведческого тупика? Модернизация теоретических моделей твердения рассматриваемых вяжущих веществ связана с неизбежными трудо- и морально-затратными проблемами, соответствующей переработкой нормативно-технологической документации, изменением привычных навыков и подходов. Можно все оставить без изменений, «так как это нас устраивает, мы к этому привыкли и ничего менять не хотим». Быть может, есть некая «золотая середина»? Словом, судите сами.

Ключевые слова: гипсовое вяжущее, портландцемент, гидратация, структурообразование, твердение, объемные деформации.

**THEORIES OF HARDENING OF GYPSUM AND PORTLAND CEMENT:
THEORIES OR THE SAME OLD STORIES?**

Research article

Pshenichnyj G.N. *

Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia

* Corresponding author (pgn46[at]mail.ru)

Annotation

The mechanically transferred through-solution scheme of hardening of construction gypsum on Portland cement and concrete does not cause any other associations, except "stories", as noted in the title of the article. The simplest experiments and the logic of the process call into question the basic positions of the "theoretical foundation" formed in the construction concrete science. What is the way out of the current concrete science impasse? Modernization of the theoretical models of hardening of the binders under study is associated with the inevitable labor- and morally costly problems as well as the corresponding processing of regulatory and technological documentation, changes in the usual skills and approaches.

Keywords: gypsum binder, Portland cement, hydration, structure formation, hardening, volumetric deformations.

Как известно, истоком создания отечественной трехстадийной кристаллизационной схемы твердения портландцемента (и материалов на его основе) послужило представление А.Л. Ле-Шателье, касающееся отвердевания строительного гипса. По мнению автора, отвердевание гипса осуществляется путем возникновения кристаллического сростка выпадающих из пересыщенных растворов гидратных формирований. Полуводный гипс при соприкосновении с водой растворяется до ионно-молекулярного состояния, химически связывает полторы молекулы воды, преобразовываясь в двуводный гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), растворимость которого значительно ниже растворимости полугидрата. При достижении концентрации насыщения гидратированный продукт выпадает в виде мелких кристаллов. При этом раствор обедняется сульфатом кальция, что обеспечивает растворение дополнительных порций полугидрата и кристаллизацию двуводного сульфата кальция. По этой схеме процесс продолжается до полной перекристаллизации исходного полуводного вяжущего вещества. Возникающие при твердении кристаллогидраты растут, соприкасаются, переплетаются, срстаются друг с другом, формируя структуру гипсового композита.

Таким образом протекает процесс отвердевания строительного гипса, не совсем таким или совсем не таким – до сих пор нет исчерпывающей информации, и сейчас этот аспект носит дискуссионный вид. Здесь же заметим несколько неожиданное заключение: «Такое ясное объяснение механизма <твердения> гипса не относилось к этому единственному конкретному случаю, и одновременно аналитический и обобщающий гений великого ученого собирался показать, что он одинаково хорошо подходит для всех гидравлических связующих» [1]. И хотя подобная точка зрения изначально считалась «сомнительной» [2], тем не менее, она нашла поддержку у отечественной научной общественности: «выведенные формулы для кинетики твердения носят общий характер, но экспериментально проверены только с помощью мономинерала $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. В связи с этим постараемся доказать, что полученные теоретические формулы в принципе применимы для описания (как наиболее сложного) процесса гидратации и других мономинералов», в том числе «составляющих цемент» [3]. Подобный взгляд популярен и тиражируется на протяжении десятилетий [4], [5], [6], [7] и др.

Проведем сопоставительный анализ отдельных аспектов отвердевания гипсового вяжущего и портландцемента. Для исследований использовали алебастр (ГОСТ 31377-2008), гипс (ГОСТ 125-79) и новороссийский ПЦ500-Д0 (ГОСТ 10178-85). Кинетику пластической прочности и температуры твердения вяжущих составов определяли термометрической установкой [12]. Отдельные не упомянутые методы испытаний и применяемые материалы будут представлены в тексте статьи.

Итак, обратим внимание на следующие моменты:

1. Известно, что «нагревание при 65 °С является уже достаточным для медленного обезвоживания природного гипса при его преобразовании в вяжущее вещество. Оно может иметь место и в условиях более низких температур, если парциальное давление водяных паров в окружающем воздухе меньше упругости диссоциации гипса при данной температуре» [13]. Для ускорения процесса варки используют, как правило, более высокую температуру варки (более 100 °С).

Портландцемент получают обжигом до спекания сырьевых материалов (глины, известняка, корректирующих и прочих минеральных добавок) при температуре около 1450 °С. В клинкерном расплаве продукты распада сырья ($(\text{SiO}_4)^{4-}$, Ca^{2+} , $(\text{AlO}_3)^{3-}$, $(\text{FeO}_3)^{3-}$ и др.) взаимодействуют с образованием комплексных соединений, цементных минералов (силикатов, алюминатов, ферритов, алюмоферритов кальция, свободной извести и др.).

2. Удаление в процессе варки (частичное или полное) межкристаллитной воды («свободных носителей заряда» [14]) приводит к некоторому деформированию элементов кристаллической решетки сульфата кальция [15]. Энергетическая ненасыщенность, избыточная поверхностная энергия обезвоженного продукта, таким образом, является решающим фактором проявления гидравлической активности гипсового вяжущего вещества.

Гидравлическая же активность портландцемента обязана резкому охлаждению клинкерного расплава «от температуры, при которой еще существует жидкая фаза до той, при которой она уже полностью превращается в твердое вещество» [16]. Физическая сущность высокой скорости охлаждения – «замораживание» высокотемпературной структуры цементных минералов, характеризующейся нерегулярной координацией ионов кальция, искажением электростатического поля решетки, что и определяет гидравлическую активность вяжущего продукта [17], [18].

3. Столь низкая температура разложения гипсового камня (от 65 °С) свидетельствует о чрезвычайно слабой связи молекул воды с твердой фазой. Этот факт дает основание заключить, что потребление воды гипсовым вяжущим веществом имеет не химическую, а исключительно физическую природу, а именно – физическую адсорбцию. Отсюда логически вытекает – варка сырья разрушает водородные связи адсорбированных кластеров, обезвоживает продукт; затворение вяжущего вещества водой приводит к обратному процессу – непосредственному проникновению диполей в межкристаллитные полости гипсовых зерен.

Цементные минералы связывает воду затворения химическим образом, формируя гидратированные комплексные соединения (гидросиликаты, гидроалюминаты, гидроферриты кальция и др.) с огромной энергией межмолекулярных связей, разрушающихся при несравненно (как минимум на порядок) более высокой температуре, чем в случае с гипсовым композитом.

4. Известно, что процессы обезвоживания гипсового камня и гидратации гипсового вяжущего вещества имеют обратимый вид, о чем свидетельствуют приведенные на рис. 1 зависимости. Проще говоря, операции по приготовлению гипсобетонных смесей, формованию, твердению, эксплуатации гипсовых изделий и их дальнейшую переработку (дробление, варку, помол) можно производить многократно с получением вяжущего материала с вполне прогнозируемыми и приемлемыми свойствами. Отмеченная обратимость процесса также убедительно указывает на физическую связь реагентов.

Вряд ли требует доказательств то обстоятельство, что аналогичные преобразования мало применимы для затвердевшего цементного камня. Его последующие дробление и помол позволят получать вяжущий продукт, но несравненно худшего качества, по сравнению с исходным цементом. При повторении подобной операции конечный результат закономерно ухудшается, вплоть до полного прекращения всякой гидравлической активности и вяжущей способности.

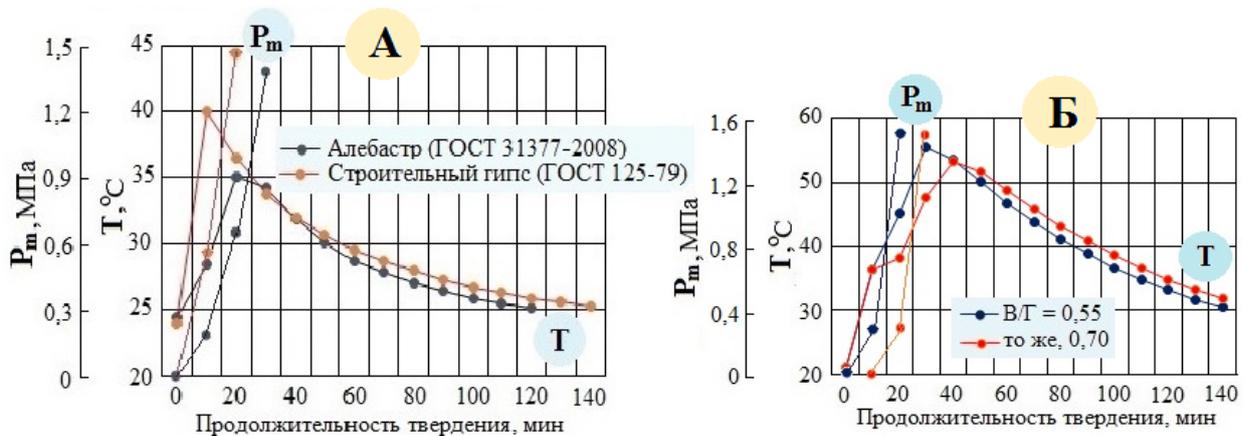


Рис. 1 – Кинетика пластической прочности и температуры твердения исходных гипсовых вяжущих веществ с $V/G=0,7$ (А) и вторично гидратированного строительного гипса (Б)

5. Соприкосновение гипса с водой сопровождается незамедлительным разогревом составов на десятки градусов (рис. 2, «А»). Учитывая отмеченные в п/п. 3, 4 позиции, можно заключить, что основной источник экзотермического эффекта – тепло адсорбции диполей, интенсивно заполняющих межкристаллитные и прочие полости гипсовых зерен. Дальнейшее изменение температуры – плавно-лекальное снижение до уровня окружающей среды, что указывает на отсутствие каких-либо структурно-химических неожиданностей твердеющего гипса на поздних этапах.

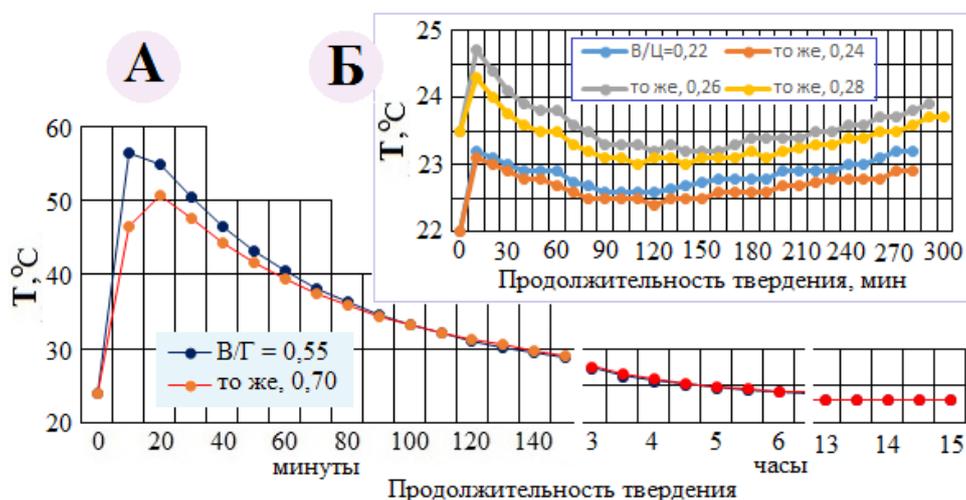


Рис. 2 – Кинетика температуры твердения строительного гипса (А) и портландцемента (Б)

Совершенно иная картина в случае твердения портландцемента. Начальный маловыразительный температурный «всплеск» (рис. 2, «Б»), связанный с «мерой свободной извести» [19] (и наложением адсорбционного тепла) сменяется последующим снижением температуры. Однако после начального индукционного периода (на данном цементе через 40...50 мин) начинается, так называемый, основной экзотермический эффект. Причем, выделение тепла имеет ступенчатый («скачкообразный» [20]) вид достаточно продолжительный временной интервал, указывающий на такой же характер химического взаимодействия реагентов.

6. Продолжительность взаимодействия строительного гипса с водой затворения лимитируется временем водонасыщения зерен вяжущего вещества. Как видно из температурных максимумов (рисунки 1 и 2 «А»), это взаимодействие для исходных (свежих) строительного гипса (остаток на стандартном сите 9,2 %) и алебаstra (29,8 %), и вторично полученного гипсового вяжущего (58,6 %) составляет, соответственно, около 10, 20 и 30...40 минут. Длительность гидратации, как видно, во многом зависит от дисперсности гипсовых зерен – увеличивается при использовании грубомолотого продукта и, наоборот, снижается при повышении дисперсности зерен. Проще говоря, один из аспектов продолжительности процесса – временные затраты на водонасыщение гипсовых частиц.

Продолжительность гидратации портландцемента не ограничена временными рамками, может продолжаться (как показали многочисленные экспериментальные работы) месяцы, многие годы и даже десятилетия.

7. Известно, что твердение строительного гипса сопровождается расширением, достигающим 0,5 %. Причем, эксперименты с использованием колб В.Н. Некрасова (рис. 3, «А») показали, что на начальном этапе наблюдается явная усадка, вызванная незамедлительным потреблением зернами вяжущего воды затворения, развитием в межзерновых пустотах вакуума и стяжением вяжущих составов. Со временем усадка преобразуется в расширительное постепенно затухающее действие (рис. 4, «А»), приводящее в ряде случаев (например, после предварительной сушки гипса и при низком водосодержании) к разрушению колб (рис. 3, «Б»). Причина вполне объяснима – раннее достижение стесненных условий при одновременном «набухании» гипсовых зерен, вследствие расклинивающего давления «адсорбционного и анизотропно-доменного водных слоев» [21].

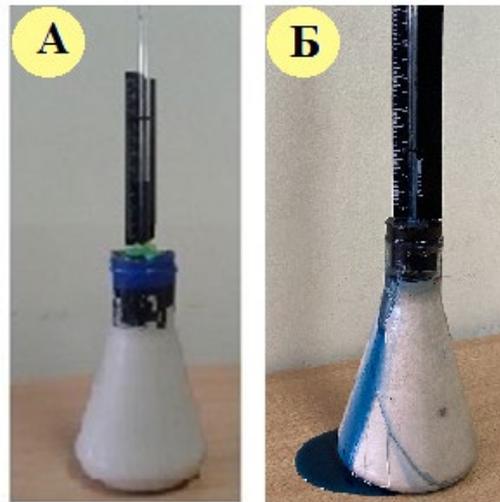


Рис. 3 – Колба для изучения начальных объемных деформаций твердеющих гипсовых составов

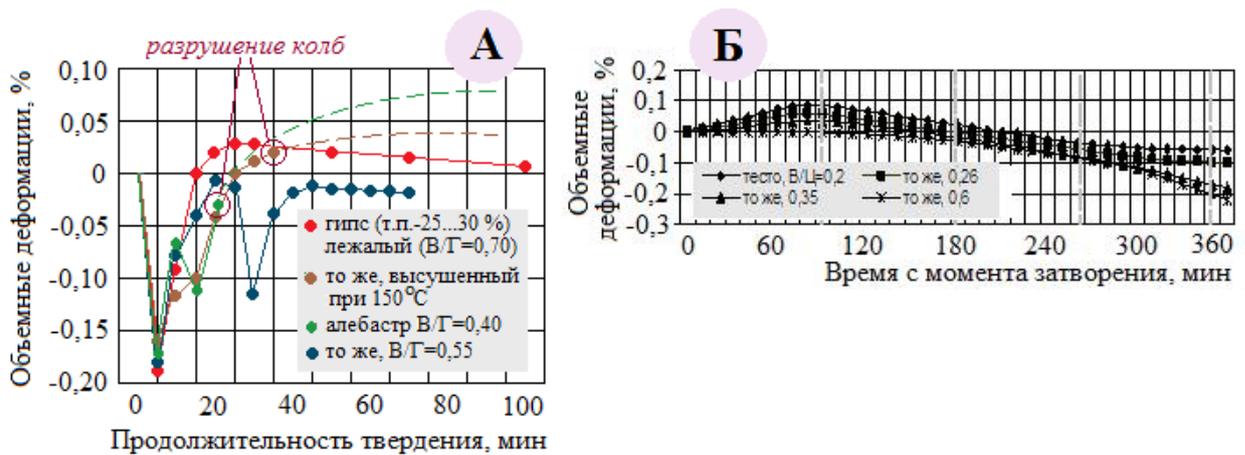


Рис. 4 – Объемные деформации при твердении строительного гипса (А) и портландцемента (Б)

У твердеющего портландцемента при подобной методологии наблюдалась совершенно иная картина. Непрерывная начальная адсорбция молекул воды повышает поверхностный положительный потенциал цементных частиц, приводящий к их взаимному электростатическому отталкиванию, расширению вяжущих составов и повсеместно обнаруживаемому пластифицирующему эффекту. Последующее периодическое (стадийное) химическое связывание цементными минералами порций диполей и развивающийся вакуум [22] организуют систему и определяют соответствующие усадочные проявления (рис. 4, «Б»).

8. Длительность взаимодействия строительного гипса с водой затворения ограничивается продолжительностью водонасыщения зерен вяжущего вещества и оценивается несколькими десятками минут (п. 6). Вот почему марочная прочность гипса определяется через два часа с момента смешивания реагентов. Дальнейшее увеличение прочности гипсового камня связано с его сушкой и удалением части слабо связанной воды. Прочность гипсовых изделий (при отсутствии агрессивных воздействий) имеет стабильный вид (п. 5).

Взаимодействие портландцемента с водой осуществляется неопределенно продолжительный временной интервал (п. 6). При этом гидратационный процесс не является однозначно позитивным фактором. Стадийное («скачкообразное» [20]) образование гидратированного материала определяет качество структурных связей и необходимые свойства конечного продукта. В то же время, появление гидрата в условиях сложившейся структуры цементного камня является причиной возникновения внутренних растягивающих напряжений и сбросов прочности вне зависимости от состава смесей, условий и сроков их твердения [23], [24], [25], [26].

9. Как для строительного гипса, так и для портландцемента первоочередным гидратационным актом (согласно существующим взглядам) является растворение (гидролиз) зерен до ионно-молекулярного состояния с последующими химическими превращениями, насыщением и пересыщением поровой жидкости новообразованиями, вялотекущей кристаллизацией, сращиванием (переплетением) кристаллов и формированием структуры твердения. Что касается строительного гипса, то отмеченная структурообразующая последовательность мало реальна, ввиду невероятности ее протекания в столь скоротечных гидратационно-временных рамках (п/п. 6, 8).

Растворение цементных зерен также вызывает сомнение, о чем свидетельствуют их практически первозданные размеры после многомесячного обычного и водного твердения, более вековой эксплуатации в фундаменте производственного здания в Абрау-Дюрсо и после семикратного дробления, помола цементного камня и

водозатворения полученного порошка (рис. 5). Отсутствие растворительных действий косвенно подтверждается постоянством толщины гидратной оболочки, составляющей 1,0...1,5 мкм, независимо от дисперсности, условий и сроков твердения зерен вяжущего [27], [28]; иначе говоря, габариты последних при гидратации не только не уменьшаются, а даже увеличиваются на двойную толщину гидратного слоя.

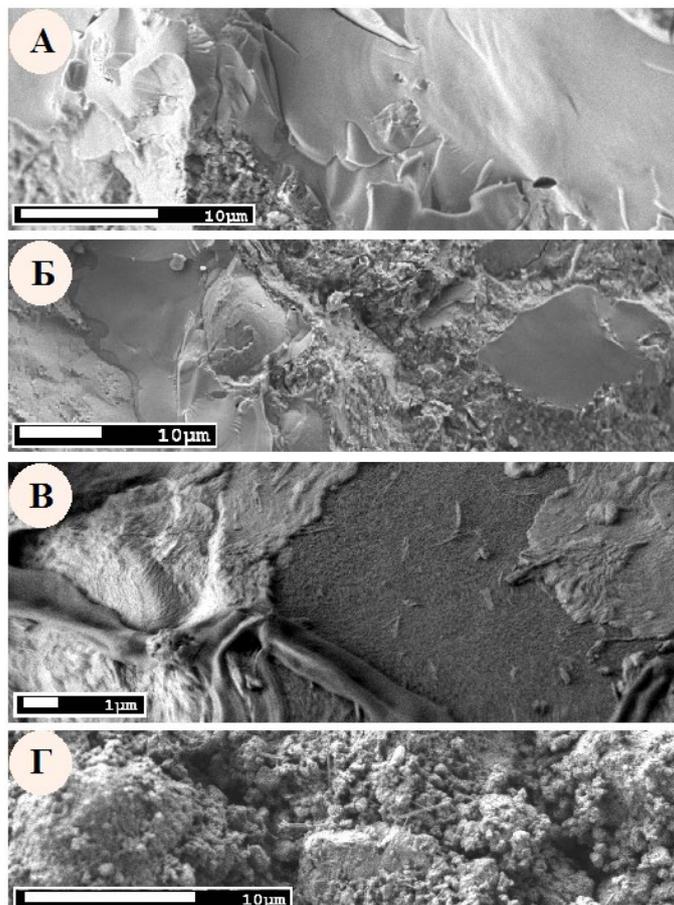


Рис. 5 – Общий вид цементных зерен после многомесячного обычного (А) и водного (Б) твердения, в 105-летнем возрасте (В) и при полной потери вяжущих свойств (Г) при многократном помоле и затворении водой

10. Что же определяет морфологию и прочность гипсового композита? Выполненные исследования [29] показали, что «отверждение гипса сопровождается иммобилизацией <жесткой фиксацией> внесенной в него воды, иными словами, вода связывается... с ионами кальция (путем ион-дипольного взаимодействия) и с атомами кислорода сульфатных групп (водородная связь)». При этом твердение гипса «очевидным образом обусловлено связыванием воды, удаление которой автоматически означает разрушение формованного гипсового изделия. Однако преждевременно утверждать, что именно связанная вода обеспечивает прочность образца». Хотя...

Действительно, как-то невероятно сочетаются такие понятия, как прочность гипса и вода. Тем не менее, гипсовые зерна с жестко связанными диполями обладают мощными положительно заряженными силовыми полями. Появление под действием вакуума стесненных условий (п. 7) приводит к перекрытию этих полей и слипанию даже одноименно заряженных дисперсий [30] (напомним широко известный пример прочного соединения увлажненных стеклянных пластин). Не исключено, что со временем контактные зоны гипсовых зерен упрочняются за счет диффузионных процессов.

В основе формирования цементного камня лежат химические преобразования. Взаимодействие цементных минералов с водой определяет накопление на поверхности частиц вяжущего клеевого продукта – преимущественно аморфизированного [31] гидросиликата кальция. Под действием развивающегося в межзерновых пустотах вакуума [22] цементные зерна соединяются в единое целое, формируя микробетон, бетон и железобетон.

11. Особое теоретическое и практическое значение представляет уточнение механизма действия на минеральные вяжущие материалы таких распространенных добавок-электролитов, как поташ (K_2CO_3) и хлорид кальция ($CaCl_2$). Бытующее мнение, касающееся появления в вяжущей системе комплексных двойных, тройных и т.п. солей, только усложняет проблему. Влияние добавок проявляется практически мгновенно (например, незамедлительным повышением температуры при растворении в воде хлорида кальция), что никак не сочетается с химической кинетикой возникновения упомянутых солей. «Внесение заряженной частицы в кластер из молекул воды приводит, естественно, к резкой перестройке их структуры» [21] – в этом и есть сущность действия добавок-электролитов в вяжущих композициях. Перестройка связана либо со своеобразной «кристаллизацией» воды, образованием мощных аквакомплексов, снижением их реакционной активности («положительная гидратация»), либо с разрушением водородных связей, повышением подвижности и активности диполей («отрицательная гидратация» [32]). Яркий представитель первого проявления – поташ, второго – хлорид кальция. Таким образом, меняя свойства жидкой фазы,

добавки-электролиты оказывают каталитическое действие, создают принципиально различные условия для гидратации и структурообразования рассматриваемых вяжущих веществ, не вступая при этом в химическое взаимодействие с основной матрицей.

Применительно к гипсовому вяжущему веществу поташ является бесспорным ускорителем, хлорид кальция – очевидным замедлителем отвердевания (рис. 6). Логично предположить, что водонасыщение (гидратационная стадия) гипсовых зерен во многом зависит от физического состояния воды затворения: сокращается при использовании структурированной воды (поглощается межкристаллитными полостями «паровозиком») и, наоборот, повышается в случае ее активации, хаотичном «мерцании» мономерных дипольных объектов. Следует заметить, что последний аспект, а именно «добавка к гипсу в процессе варки 0,1 % CaCl_2 » значительно ускоряет обезвоживание природного сырья [15] за счет повышения подвижности диполей.

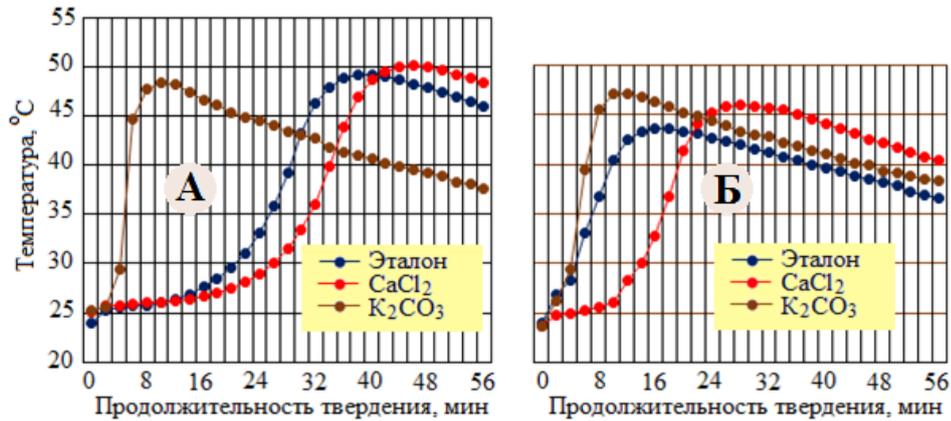


Рис. 6 – Температура твердения алебастра с В/Г=0,55 (А) и 0,70 (Б) без (эталон) и с добавками-электролитами в количестве 2 % (по массе)

Для портландцемента – обратный сюжет: поташ является замедлителем, хлорид кальция – ускорителем твердения, применявшимся еще на заре развития сборного железобетона в технологии плотного [33] и легкого [34] бетонов для сокращения сроков твердения. Пояснение подобного механизма достаточно банально. Стадийное развитие, распад переходного активированного комплекса, появление активных частиц и химизм явления протекают в замедленном темпе в случае ассоциированной жидкой среды и, наоборот, в более ускоренном темпе при активации воды [28].

12. Повышенные температуры также активируют воду за счет разрушения водородных связей кластеров. Бесспорно, что данный аспект будет оказывать влияние и на структурообразование вяжущих веществ.

На рис. 7 «А» представлена динамика пластической прочности и температуры твердения обычного алебастрового состава (В/Г=0,70) и разогретого до температуры 50 °С (путем предварительно нагрева компонентов в сушильном шкафу с последующим смешением). Разогретый состав после естественного начального остывания несколько повысил температуру за счет адсорбционного тепла. Что касается интенсивности процесса, то особых отличий не наблюдается, если не считать некоторого замедления роста пластической прочности в предварительно разогретом составе. В этой связи, мнение [35]: «повышение температуры до 40-50 °С ведет к ускорению сроков схватывания» гипса не нашло экспериментального подтверждения.

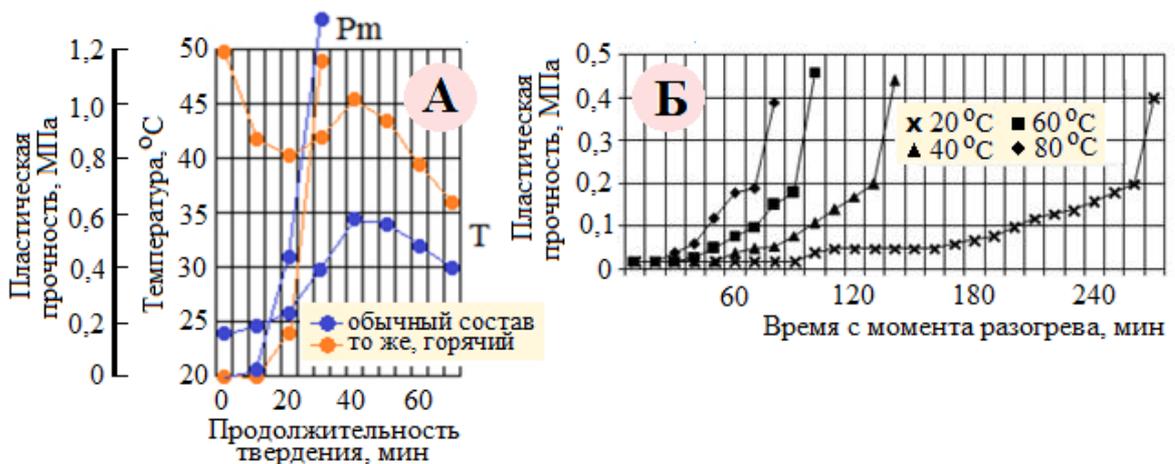


Рис. 7 – Действие температурного фактора на твердение алебастра (А) и воскресенского ПЦ500=Д0 (Б)

Портландцемент чрезвычайно чувствителен к температурным условиям твердения. На рис. 7 «Б» приведены пластограммы твердеющего при различных температурах цементного теста нормальной густоты, указывающие на явную стадийность («скачкообразность» [20]) процесса. Величина температуры сказывается на интервале стадийности: которая при обычных условиях составляет 90 ± 10 мин, при температурах 40, 60 и 80 °С – около 45, 30 и 20 ± 5 мин,

соответственно. Если нанести на график (рис. 8) в соответствующем масштабе продолжительности гидратационных стадий, то полученные точки, практически, налагаются на кривую вязкости. Это обстоятельство косвенно указывает на определяющую роль физического состояния (активности) именно жидкой среды на интенсивность твердения цементных систем.

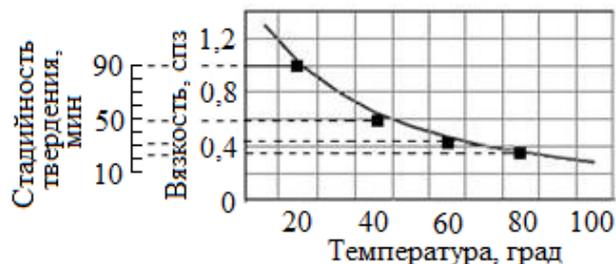


Рис. 8 – Влияние температуры на вязкость воды и стадию твердения портландцемента

Заключение

1. Представленный сопоставительный анализ особенностей отвердевания строительного гипса и портландцемента, сопровождающих процесс свойств и явлений, влияния на структурообразование различных факторов и воздействий показали абсолютную индивидуальность формирования и становления этих композитов. Иначе и быть не может, учитывая несопоставимость сырьевой и технологической основы получения этих вяжущих веществ. В этой связи, обобщение схем твердения (типа: растворение – образование гидрата – пересыщение – кристаллизация), вряд ли, можно признать целесообразным.

2. Широко известно, что гидратация гипса имеет обратимый характер. Следовательно, взаимодействие частично или полностью обезвоженного сульфата кальция имеет исключительно физический смысл (физическую адсорбцию). Проще говоря, вода поглощается межкристаллитными полостями гипсовых зерен таким же путем, каким покинула эти полости при варке исходного сырья. Продолжительность взаимодействия реагентов при этом ограничивается одним или несколькими десятками минут и достаточно точно фиксируется максимумом кинетики адсорбционного тепла. Как следствие, предусмотренное А.Л. Ле-Шателье предварительное энергозатратное растворение гипсовых зерен (принятое, по всей вероятности, для обоснования химизма реагентов) – излишнее и не обязательное явление.

Если отсутствует растворение, кристаллизация, сращивание кристаллов и т.п., то чем же определяется прочность затвердевшего гипсового камня? Ответ банален, довольно полно представлен, к примеру, в работе [21]. Прочность обязана воде, точнее, иммобилизованной гидрофильной поверхностью гипсовых дисперсий воде, включающей «адсорбционно (прочно связанную) воду, воду граничных слоев и осмотически связанную воду». Сформировавшиеся таким образом на гипсовых зернах водные полислои (двойные электрические слои) играют существенную роль «на характер ориентации и силы сцепления частиц твердой фазы друг с другом». Интенсивное потребление жидкой фазы межкристаллитными полостями определяет развитие в системе вакуума, стяжение зерен, перекрытие силовых полей и формирование структуры твердения. Физический характер взаимодействия строительного гипса с водой способствует образованию относительно невысокой прочности, водо- и термостойкости. Тем не менее, ввиду неоспоримых преимуществ (распространенного сырья, приемлемых свойств, простоты технологии, экологичности и др.) данный материал достоин широкого использования в отечественной строительной отрасли.

3. Взаимодействие цементных минералов с водой затвердения следует рассматривать с позиций теории активированного комплекса [36]. Согласно этой теории, элементарный химический акт протекает через некое промежуточное состояние, связанное с возникновением на границе раздела фаз новой электрофизической межмолекулярной структуры, развитие которой определяет достижение энергии активации, распад комплекса, появление активных частиц и благоприятное завершение гетерогенной реакции. Процесс протекает стадийно, сопровождается периодическим химическим связыванием порций диполей, развитием в межзерновых пустотах вакуума, стяжением цементных зерен [28], чем и поясняется его «скачкообразный» [20] характер.

Последовательность основных этапов отвердевания:

- смешение портландцемента (в том числе, с заполнителями) с водой, сопровождающееся одновременным гашением свободной извести, кратковременным и маловыразительным первым тепловым эффектом (рис. 2 «Б»);
- формирование на клинкерной подложке промежуточной энергетической композиции в виде определенным образом рассредоточенных шатровых шестиопорных дипольных структур, метастабильность которых обусловлена наличием под дипольными сводами активных центров и динамизмом (непрерывным движением) молекул воды;
- протекание, так называемого, «индукционного периода» – временного интервала развития энергетической композиции, осуществляемой путем последовательного накопления у опорных зон шатровых структур диполей (свободных носителей заряда); повышающийся при этом положительный ζ -потенциал двойного слоя цементных частиц нередко приводит к начальному расширению составов (рис. 4 «Б»);
- индукционный период завершается достижением энергии активации, распадом композиции, появлением активных элементов (Ca^{2+} , $(\text{SiO}_4)^4-$, H_3O^+ , OH^- и др.) и их химическим взаимодействием с образованием на поверхности зерен аморфных сфероподобных гидросиликатных сгустков («шариков геля» [13]) размером около 40 нм [37];
- выброс из структуры цементных минералов в жидкую среду части ионов кальция и их преобразование в известь определяют начало основного экзотермического эффекта (рис. 2 «Б»);
- распад активированного комплекса и химизм процесса сопровождаются мгновенным потреблением цементными

зернами из порового пространства порций молекул воды для формирования (восстановления) очередной переходной энергетической композиции;

- в свою очередь, быстротечное потребление минералами диполей приводит к развитию в межзерновых пустотах вакуума [22], организующего цементную систему, приводящего к начальному «скачку» структурной прочности и протеканию следующего индукционного интервала;

- в первые 10...12 часов нормального твердения (до максимума тепловыделения), ввиду мало изменяемой геометрии активированных комплексов (связанной с заполнением гидратом их периферийных граничных зон) и значительным запасом жидкой среды, гидратационный процесс протекает стадийно с 90 ± 10 -минутным интервалом;

- по мере заполнения подшатровых клинкерных микроповерхностей гидратным продуктом, уменьшения в системе активной влаги индукционные временные периоды закономерно увеличиваются;

- аморфный гидросиликат кальция, увеличиваясь в объеме, выдавливается сквозь граничные зазоры плотно упакованных дипольных структур, формируя полые волокна конечного продукта (модель CSH можно представить в виде растущей от клинкерной поверхности «хвои» [38]);

- стяжение под действием вакуума «заполнителя» – цементных зерен, появление и упрочнение их контактных зон посредством «клеявого» материала – «разрастающегося» аморфного гидросиликата кальция и есть природа формирования цементного композита;

- начальная стадийность (скачкообразность) процесса превращается в свою позднюю разновидность – «пилообразность» [24], поскольку вновь образующийся в условиях сложившейся структуры микробетона гидратный продукт является источником внутренних растягивающих напряжений и причиной периодических сбросов прочности.

Сформулированные позиции стадийно-поверхностного гидратационного процесса наглядно иллюстрируются структурным сюжетом гидратированного цементного зерна 105-летнего возраста (рисунки 5 «В» и 9), включающего: пронизывающие капиллярно-пористую структуру корни растений (А), ненарушенную гидратную оболочку, обращенную в пору или капилляр (Б), разрушенный участок контактной зоны с соседним зерном (В), межзерновую пустоту (Г). Выдавливание гидрата сквозь своеобразные прочно связанные шестигранные дипольные «фильтры» и определяет подобные архитектуру и конфигурацию конечного продукта (Д, Е, Ж).

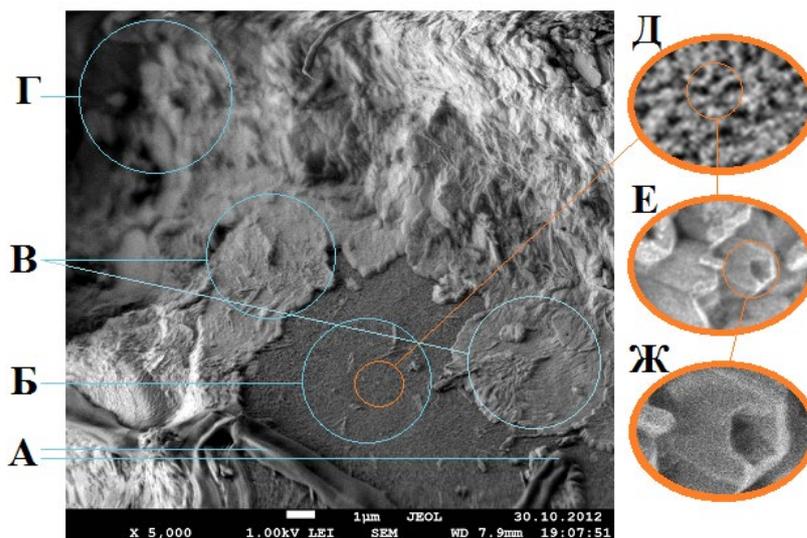


Рис. 9 – Электронная микроскопия цементного зерна 105-летнего возраста

4. В середине прошлого столетия сформулировано кардинальное направление отечественного развития технологии бетона и железобетона – направленный, согласованный с кинетикой твердения портландцемента технологический процесс, обеспечивающий получение конечного продукта «с наперед заданными свойствами». Можно ли признать этот принцип на данном этапе реализованным, учитывая отсутствие и на сегодняшний день ясности в пути (сквозьрастворном, твердофазовом или их симбиозе) преобразования пластичной цементной массы в камень?

Многие проблемные моменты приобрели хронический вид. До сих пор нет ясности в природе индукционного периода, преданы забвению такие аспекты, как скачкообразность (по В.А. Кинду) отвердевания, пилообразность (по В.А. Кинду, Л.А. Малининой, С.А. Миронову и др.) роста прочности бетонов, отсутствует логическое описание и взаимосвязь сопровождающих структурообразующий процесс свойств и явлений (пластической прочности, тепловыделения, объемных деформаций и др.). Противоречивы данные относительно механизма действия различных добавок (минеральных, электролитов, пластификаторов). Технологическим совершенством считается предельное превращение массивов цементных зерен в гидратированные соединения, что опровергается экспериментами, указывающими на отсутствие эффекта распада любых цементных дисперсий, постоянство толщины гидратной оболочки, не превышающей 1,5 мкм. Традиционно структура цементного камня представляется кристаллогидратным продуктом, что категорически отвергается многочисленными опытными данными. Подобные «белые пятна» с завидным постоянством накручиваются на «снежный» бетоноведческий ком.

Упомянутая в аннотации «золотая середина» вряд ли реальна. Выход из создавшейся теоретической неопределенности очевиден – кардинальное переосмысление механизма отвердевания минеральных вяжущих веществ.

Представленные схемы твердения – всего лишь схемы, требующие уточнения отдельных аспектов. Хочется надеяться, представленный материал явится некоторым толчком проведения углубленных исследований в данной области для разработки действительно работоспособной теоретической концепции в бетоноведении и технологии бетонов.

Conflict of Interest

None declared.

Конфликт интересов

Не указан.

Список литературы / References

1. Mahl R. Henry Le Chatelier (1850-1936) [Электронный ресурс] / R. Mahl. – URL: <http://www.annales.org/archives/x/lc.html> (дата обращения - 27.12.2020).
2. Тейлор Х.Ф.У. Введение / Тейлор Х.Ф.У. // Сб. Химия цементов. – М.: Изд. лит. по строительству, 1969. – С. 3-17.
3. Полак А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ (вопросы теории) / Полак А.Ф. – М.: Стройиздат, 1966. – 208 с.
4. Ратинов В.Г. Вывод уравнений кинетики гидратации при твердении вяжущих веществ / Ратинов В.Г., Лавут А.П. // Сб. трудов НИИЖелезобетона. – М.: Госстройиздат, 1962, вып. 6. – С. 132-137.
5. Пименова С.М. Исследование кинетики и механизма гидратации основных минералов портландцементного клинкера при твердении / Пименова С.М., Ратинов В.Б., Смирнова И.А. // Сб. трудов НИИЖелезобетона. – М.: Госстройиздат, 1962, вып. 6. – С. 138-146.
6. Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика и термохимия цемента (Основной доклад) / Мчедлов-Петросян О.П., Бабушкин В.И. // Шестой международный конгресс по химии цемента. Том II, Гидратация и твердение цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 6-16.
7. Обьещенко Г.А. Математическая модель гидратации цемента и эффективные режимы ТВО бетона / Обьещенко Г.А., Шифрин Е.И. – Бетон и железобетон, 1991, № 12. – С. 9-11.
8. Акимова Т.Н. Воздушные минеральные вяжущие вещества: Методическое пособие / Акимова Т.Н. МАДИ (ГТУ). – М., 2005. – 36 с.
9. Брыков А.С. Гидратация портландцемента: учебное пособие / Брыков А.С. – СПб, СПбГТИ (ТУ), 2008. – 30 с.
10. Башкатов, Н.Н. Минеральные воздушные вяжущие вещества: учеб. пособие / Н.Н. Башкатов. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. – 148 с.
11. Попов К.Н. Строительные материалы: учебник для студентов учреждений высш. проф. образования / Попов К.Н., Каддо М.Б. – 2-е изд., стер. – М.: Студент, 2019. – 440 с.
12. Установка для изучения структурообразования цементных систем. Патент RU № 128331 U
13. Юнг В.Н. Технология вяжущих веществ / Юнг В.Н., Бутт Ю.М., Журавлев В.Ф. и др. Под ред. В.Н. Юнга. – М.: Промстройиздат, 1952. – 600 с.
14. Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ / Сычев М.М. – Л.: Стройиздат, 1974. – 79 с.
15. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник для вузов / Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
16. Бутт Ю.М. Технология цемента и других вяжущих материалов / Бутт Ю.М. – М.: Стройиздат, 1976. – 408 с.
17. Джеффри Дж. Фаза трехкальциевого силиката / Дж. Джеффри // Третий международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1958. – С. 5-20.
18. Нэрс Р. Фаза двухкальциевого силиката / Р. Нэрс // Третий международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1958. – С. 5-27-45.
19. Эйтель В. Физическая химия силикатов / Эйтель В. – М.: Изд. Иностранной литературы, 1962. – 1056 с.
20. Кинд В.А. Химическая характеристика портландцемента / Кинд В.А. Л-М.: Госстройиздат, 1932. – 56 с.
21. Дерягин Б.В. Вода в дисперсных системах / Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д. и др. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
22. Скрамтаев Б.Г. Исследование влияния вакуума в твердеющих цементах / Скрамтаев Б.Г., Панфилова Л.И. // Труды НИИЦементов. – М.: Промстройиздат, 1949. – Вып.2. – С. 6-8.
23. Саввина Ю.А. Бетоны из жестких бетонных смесей с низким расходом цемента / Саввина Ю.А., Лейрих В.Э. // Труды ВНИИСТ: Специальные бетоны в газонефтепромышленном строительстве. – 1969. – Вып. 22. – С. 184-207.
24. Малинина Л.А. Тепловлажностная обработка тяжелого бетона / Малинина Л.А. – М.: Стройиздат, 1977. – 160с.
25. Миронов С.А. Основы технологии бетона в условиях сухого жаркого климата / Миронов С.А., Малинский Е.Н. – М.: Стройиздат, 1985. – 306 с.
26. Пылаева Т.Л. Закономерности кинетики твердения тяжелого бетона с полифункциональными добавками / Пылаева Т.Л. // Ресурсосберегающие технологии и материалы в строительстве. – Ростов-н/Д: РИСИ, 1988. – С. 81-89.
27. Klaus S.P. How to increase the hydration degree of CA-The influence of CA particle fineness / Klaus S.P., Neubauer J., Goetz-Neunhoeffler F. // Cement and Concrete Research. – 2015. – v. 67. – p. 11-20.
28. Пшеничный Г.Н. Строительные материалы и технологии: активированные бетоны: учебное пособие для вузов. 2-е изд., испр. и доп. / Пшеничный Г.Н. – М.: изд. Юрайт, 2019. – 224 с.
29. Габуда С.П. Связанная вода. Факты и гипотезы / Габуда С.П. – Новосибирск: Наука, 1982. – С. 114-116.
30. Дерягин Б.В. Поверхностные силы / Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
31. Бикбау М.Я. Наноцементы – будущее мировой цементной промышленности и технологии бетонов / Бикбау М.Я. // Технологии бетонов. – 2016. - № 3-4. – С. 38-41.

32. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / Самойлов О.Я. – М.: Изд. АН СССР, 1957. – 182 с.
33. Москвин В.М. Ускорение твердения бетона введением специальных добавок / Москвин В.М. // Технология бетона. Сб. НИР под ред. Б.Г. Скрамтаева. – М.-Л.: Госстройиздат, 1934. – С. 69-107.
34. Коноров А.В. Легкобетонные блоки и камни на новом сложном вяжущем веществе / Коноров А.В., Рогачев Г.Г. // Технология бетона: Труды ЦНИИПС. – М.-Л.: ОНТИ, 1937. – С. 5-19.
35. Пащенко А.А. Вяжущие материалы / Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. – Киев: Издательское объединение «Вища школа», 1975. – 444 с.
36. Eyring H. The activated complex in Chemical reactions / H. Eyring. // The Journal of Chemical Physics, 1935, v. 3. – Pp. 107-115.
37. Новости нанотехнологий // Популярное бетоноведение, 2011, № 1/2 (38). – С. 45-53.
38. Ouzia A. The needle model: A new model for the main hydration peak of alite / A. Ouzia, K. Scrivener // Cement and Concrete Research. – 2019. – v. 115 (1). – p. 339-360.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Mahl R. Henry Le Chatelier (1850-1936) [Electronic resource] / Mahl R. URL: – <http://www.annales.org/archives/x/lc.html> (accessed: 27.12.2020).
2. Taylor H. F. W. Vvedenie [Introduction] / H. F. U. Taylor // Sb. Khimija cementov [Collection: Chemistry of Cements]. – М.: Izd. lit. po stroitel'stvu, 1969. – pp. 3-17 [in Russian]
3. Polak A. F. Tverdenie monomineral'nykh vjzhashhikh veshhestv (voprosy teorii) [Hardening of monomineral astringents (questions of theory)] / A. F. Polak. – М.: Stroyizdat, 1966 – 208 p. [in Russian]
4. Ratinov V. G. Vyvod uravnenij kinetiki gidratatsii pri tverdenii vjzhashh-hikh veshhestv [Derivation of equations of hydration kinetics during hardening of binders] / V. G. Ratinov, A. P. Lavut // Sb. trudov NIIzhelezobetona [Collection of works of NIIzhelezobet-on]. – М.: Gosstroizdat, 1962, issue 6. – pp. 132-137 [in Russian]
5. Pimenova S. M. Issledovanie kinetiki i mekhanizma gid-ratsii osnovnykh mineralov portlandcementnogo klinkera pri tverdenii [Investigation of the ki-netics and mechanism of hydration of the main minerals of Portland cement clinker during hard-ening] / S. M.Pimenova, V. B. Ratinov, I. A. Smirnova // Sb. trudov NIIzhelezobetona [Collec-tion of works of NIIzhelezobet-on]. – М.: Gosstroizdat, 1962, issue 6. – pp. 138-146 [in Russian]
6. Mchedlov-Petrosyan O. P. Termodinamika i termohimiya cementa (Osnovnoj doklad) [Thermodynamics and thermochemistry of cement (Main report)] / O. P. Mchedlov-Petrosyan, V. I. Babushkin // Shestojj mezhdunarodnyj kongress po khimii cementa. Tom II, Gidratatsija i tverdenie cementa [Sixth International Con-gress on Cement Chemistry. Volume II, Hydration and hardening of cement]. – Moscow: Stroyizdat, 1976. – pp. 6-16 [in Russian]
7. Obeshchenko G. A. Matematicheskaja model' gidratatsii cementa i ehffek-tivnye rezhimy TVO betona [Mathematical model of cement hydration and effective modes of TVO concrete] / G. A. Obeshchenko, E. I. Shifrin // Beton i zhelezobeton [Concrete and rein-forced concrete, 1991, No. 12. – pp. 9-11 [in Russian]
8. Akimova T. N. Vozdushnye mineral'nye vjzhashhie veshhestva: Metodicheskoe posobie [Air mineral binders: a manual] / T. N. Akimova. Moscow Automobile and Road Con-struction State Technical University. – М., 2005. –36 p. [in Russian]
9. Brykov A. S. Gidratatsija portlandcementsa: uchebnoe posobie [Hydration of Portland cement: a textbook] / A. S. Brykov. – St. Petersburg, SPbGTI(TU), 2008. – 30 p. [in Russian]
10. Bashkatov, N. N. Mineral'nye vozdushnye vjzhashhie veshhestva: ucheb. posobie [Mineral air binders: studies. manual] / N. N. Bashkatov. – Yekaterinburg: Ural Publishing House. un-ta, 2018 – 148 p. [in Russian]
11. Popov K. N. Stroitel'nye materialy: uchebnik dlja studentov uchrezhdenijj vyssh. prof. obrazovanija [Building materials: a textbook] / K. N. Popov, M. B. Kaddo. – 2nd ed. – М.: Student, 2019 – 440 p. [in Russian]
12. Ustanovka dlja izuchenija strukturoobrazovanija cementnykh sistem [Unit for study-ing the structure formation of cement systems]. Patent RU No. 128331 U [in Russian]
13. Yung V. N. Tekhnologija vjzhashh-hikh veshhestv [Technology of binders] / V. N. Yung, Yu. M. Butt, V. F. Zhuravlev, S. D. Okorokov / Edited by V. N. Yung. – М.: Promstroyizdat, 1952. – 600 p. [in Russian]
14. Sychev M. M. Tverdenie vjzhashhikh veshhestv [Hardening of astringent substances] / M. M. Sychev. – L.: Stroyizdat, 1974. – 79 p. [in Russian]
15. Butt Yu. M. Khimicheskaja tekhnologija vjzhashh-hikh materialov: Uchebnik dlja vuzov [Chemical technology of binding materials: Textbook for universities] / Yu. M. Butt, M. M. Sychev, V. V. Timashev. – М.: Vyshchaya shkola, 1980. – 472 p. [in Russian]
16. Butt Yu. M. Tekhnologija cementa i drugikh vjzhashhikh materialov [Technology of cement and other binding materials] / Yu. M. Butt. – М.: Stroyizdat, 1976 – 408 p. [in Russian]
17. J. Jeffrey. Faza trekhkal'cievogo silikata [The phase of tricalcium silicate] / J. Jeffrey // Tretijj mezhdunarodnyj kongress po khimii cementa [The Third International Congress on Ce-ment Chemistry]. – Moscow: Stroyizdat, 1958. – pp. 5-20 [in Russian]
18. Ners R. Faza dvukhkal'cievogo silikata [The phase of two-calcium silicate] / R. Ners // Tretijj mezhdunarodnyj kongress po khimii cementa [The Third International Congress on Ce-ment Chemistry]. – Moscow: Stroyizdat, 1958. – pp. 5-27-45 [in Russian]
19. Eitel V. Fizicheskaja khimija silikatov [Physical chemistry of silicates] / V. Eytel. – М.: Ed. Izd. Inostrannoy literatury, 1962 – 1056 p. [in Russian]
20. Kind V. A. Khimicheskaja kharakteristika portlandcementsa [Chemical characteristics of Portland cement] / V. A. Kind. L.-M.: Gosstroyizdat, 1932. – 56 p. [in Russian]
21. Deryagin B. V. Voda v dispersnykh siste-makh [Water in dispersed systems] / B. V. Deryagin, N. V. Churaev, F. D. Ovcharenko. – М.: Chemistry, 1989 – 288 p. [in Russian]

22. Skramtaev B. G. Issledovanie vlijaniya vakuuma v tverdejushhikh ce-mentakh [Investigation of the influence of vacuum in hardening cements] / B. G. Skramtaev, L. I. Panfilova // Trudy NIICementa [Proceedings of NII Cement]. - M.: Promstroyizdat, 1949. - Vol.2. - pp. 6-8 [in Russian]
23. Savvina Yu. A. Betony iz zhestkikh betonnykh smesejj s nizkim raskhodom cementa [Concretes from rigid concrete mixes with low cement consumption] / Yu. A. Savvina, V. E. Leyrikh // Trudy VNIIST: Special'nye betony v gazoneftepromyslovom stroitel'stve [Proceedings of VNIIST: Special concretes in gas and oil field construction]. - 1969. - Vol. 22. - pp. 184-207 [in Russian]
24. Malinina L. A. Teplovlazhnostnaja obrabotka tjazhelogo betona [Heat and moisture treatment of heavy concrete] / L. A. Malinina. - M.: Stroyizdat, 1977. - 160 p. [in Russian]
25. Mironov S. A. Osnovy tekhnologii betona v uslovijakh sukhogo zhar-kogo klimata [Fundamentals of concrete technology in a dry hot climate] / S. A. Mironov, E. N. Malinsky. - Moscow: Stroyizdat, 1985 - 306 p. [in Russian]
26. Pylaeva T. L. Zakonomernosti kinetiki tverdenija tjazhelogo betona s polifunkcion-al'nymi dobavkami [Regularities of the kinetics of hardening of heavy concrete with multifunctional additives] / T. L. Pylaeva // Resursosberegajushhie tekhnologii i materialy v stroitel'stve [Resource-saving technologies and materials in construction]. - Rostov-n/A: RISI, 1988. - pp. 81-89 [in Russian]
27. Klaus S.P. How to increase the hydration degree of CA-The influence of CA particle fineness / Klaus S.P., Neubauer J., Goetz-Neunhoeffer F. // Cement and Concrete Research. - 2015. - v. 67 - - p. 11-20.
28. Pshenichny G. N. Stroitel'nye materialy i tekhnologii: aktivirovannye betony: uchebnoe posobie dlja vuzov [Construction materials and technologies: activated concretes: a textbook for universities] / G. N. Pshenichny. 2nd ed., Revised and Expanded - M.: ed. Yurayt, 2019 - 224 p. [in Russian]
29. Gabuda S. P. Svjazannaja voda. Fakty i gipotezy [Bound water. Facts and hypotheses] / S. P. Gabuda. - Novosibirsk: Nauka, 1982. - pp. 114-116 [in Russian]
30. Deryagin B. V. Poverkhnostnye sily [Surface forces] / B. V. Deryagin, N. V. Churaev, V. M. Muller. - Moscow: Nauka, 1985. - 398 p. [in Russian]
31. Bikbau M. Ya. Nanocementy – budushhee mirovoj cementnoj promyshlennosti i tekhnologii betonov [Nanocements – the future of the world cement industry and concrete technology] / M. Ya. Bikbau // Tekhnologii betonov [Technologies of concrete]. - 2016. - No. 3-4. - pp. 38-41 [in Russian]
32. Samoylov O. Ya. Struktura vodnykh rastvorov ehlektrolitov i gidratacija ionov [The structure of aqueous solutions of electrolytes and ion hydration] / O. Ya. Samoylov. Moscow: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1957 - 182 p. [in Russian]
33. Moskvina V. M. Uskorenie tverdenija betona vvedeniem special'nykh dobavok [Acceleration of concrete hardening by the introduction of special additives] / Concrete technology] / V. M. Moskvina // Edited by. G. Skramtaev. - M.-L.: Gosstroyizdat, 1934. - pp. 69-107 [in Russian]
34. Konorov A.V. Legkobetonnye bloki i kamni na novom sloznom vjzhashhem veshhestve [Light concrete blocks and stones on a new complex binder] / A. V. Konorov, G. G. Rogachev // Tekhnologija betona: Trudy CNIIPS [Technology of concrete: Proceedings of TSNIIPS]. - M.-L.: ONTI, 1937. - pp. 5-19 [in Russian]
35. Pashchenko A. A. Vjzhashhie materialy [Binding materials] / A. A. Pashchenko, V. P. Serbin, E. A. Starchevskaya. - Kiev: Publishing association "Vishcha shkola", 1975 - 444 p. [in Russian]
36. Eyring H. The activated complex in Chemical reactions / Eyring H. // The Journal of Chemical Physics, 1935, v. 3. - Pp. 107-115.
37. Novosti nanotekhnologii [Nanotechnology news] / Populjarnoe betonovedenie [Popular Concrete Science], 2011, № 1/2 (38). - pp. 45-53 [in Russian]
38. Ouzia A. The needle model: A new model for the main hydration peak of alite / Ouzia A., K. Scrivener. // Cement and Concrete Research - 2019. - v. 115 (1). - p. 339-360.