

УДК 691.32:539.217.3

Е.И. ШМИТЬКО, Н.А. БЕЛЬКОВА

**К ТЕОРИИ И ПРАКТИКЕ УЧАСТИЯ  
ВЛАГОПЕРЕНОСНЫХ ПРОЦЕССОВ  
В ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Рассмотрены особенности влияния влажностного фактора на процессы структурообразования композиционных строительных материалов на основных этапах технологии их получения. Показано, что фактор содержания воды является определяющим, начиная с этапа получения формовочной смеси (раннего структурообразования) и заканчивая этапом формования изделий. Установлено, что при В/Ц отношениях от 0,02 до 0,08 сформировавшаяся на раннем этапе структура цементно-водной дисперсии отрицательно проявляет себя на этапе формования изделий. Оптимальный диапазон В/Ц отношений, обеспечивающий формирование плотной и устойчивой структуры свежотформованного изделия при относительно низких энергозатратах, находится в пределах от 0,10 до 0,16.

**Ключевые слова:** капиллярные силы, дисперсная система, пленочные силы, прессовое давление, обратные деформации.

DOI 10.32683/0536-1052-2020-740-8-124-131

Проблема, сформулированная в названии статьи, не представляется новой: ею занимались и занимаются многие ученые и специалисты строительной отрасли, физики, химики и др. на протяжении многих десятилетий. Но большинство научных работ сосредоточены на отдельных этапах технологии, например, формования, тепловлажностной обработки. Соответственно и полученные выводы касаются только изученного без учета предыдущих влияний на процессы структурообразования.

В наших исследованиях, опирающихся на положения физической и коллоидной химии, рассмотрим влияние влажностного фактора на всех этапах производства от момента затворения формовочной смеси водой до получения зрелой структуры, обеспечивающей необходимые потребительские свойства готовых изделий. В этом непрерывном, последовательно развивающемся процессе следует различать два этапа, существенно различающихся между собой природой и имеющих место элементарных процессов и явлений.

Первый этап обусловлен формированием ранней структуры, характеризуемой внутренними связями преимущественно адгезионно-когезионного типа и слагаемой под действием как внешних, так и внутренних сил, баланс последних и определяется содержанием воды затворения. Второй этап способствует твердению цемента и формированию структуры конденсационно-кристаллизационного типа. Вода при этом выступает в роли как реагента гидратационных процессов, так и жидкой фазы, обеспечивающей протекание

© Шмитько Е.И., Белькова Н.А., 2020

конденсационно-кристаллизационных процессов, поэтому ее содержание и на этом этапе является определяющим [1–3].

Для исследования влияния количества воды на процессы структурообразования дисперсных систем на этапе приготовления формовочной смеси использовалась методика, разработанная одним из авторов статьи [4]. Она заключается в следующем: производится определение плотности свободно-уложенной дисперсии «твердая фаза – вода», при этом расход воды варьируется во всем, используемом при производстве изделий, диапазоне от сухого, содержащего лишь незначительное количество адсорбционно-связанной воды, порошка твердой фазы до сильно разбавленного ( $V/T = 0,6$ ) теста. Уплотнение дисперсии в мерном сосуде не проводится, т.е. формирование структуры происходит за счет внутренних сил.

Результатом экспериментальных исследований явилась кривая плотности цементно-водной дисперсии (рис. 1), на которой выделяются три характерных участка. Два из них соответствуют разуплотнению дисперсии (участки  $AB$  и  $DG$ ) и один – самоуплотнению (участок  $BD$ ). При этом процессы разуплотнения на участках  $AB$  и  $DG$  происходят за счет действия внутренних сил различной природы. Так, на участке  $AB$  в условиях низкой влажности ( $V/C$  отношение варьировалось от 0 (адсорбционная влажность цементного порошка) до 0,08) постепенное добавление воды приводит к утолщению пленочных оболочек на зернах цемента. Согласно [5–7], такая вода отличается от объемной большей структурностью, упругостью, способностью воспринимать внешние силы.

В результате пленочная вода создает за счет поверхностного натяжения на границе «твердая фаза–жидкость» расклинивающий эффект, и, как следствие, происходит увеличение расстояния между зернами цемента и снижение показателя плотности. Это было подтверждено расчетами толщины пленок воды на зернах цемента: в точке  $A$  (при исходной адсорбционной влажности) толщина пленок составила около 43 нм, а в точке  $B$  – уже примерно 235 нм.

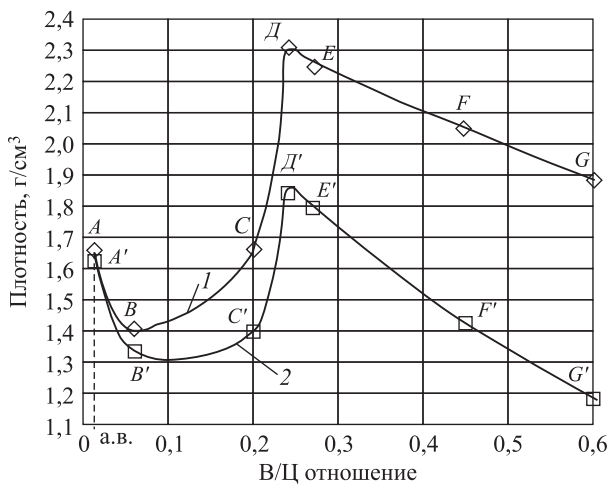


Рис. 1. Изменение плотности цементно-водной дисперсии в зависимости от содержания воды

1 – кривая плотности дисперсии; 2 – кривая парциальной плотности твердой фазы

По мере утолщения пленок воды на зернах цемента силы связи молекул воды с поверхностью твердой фазы уменьшаются, что приводит к понижению упругости пленок и соответственно к снижению расклинивающего эффекта. Это мы и наблюдаем в виде постепенного загиба кривой в точке *B*.

Наибольший интерес для нас представляет участок *ВД*, на котором происходит самоуплотнение дисперсии. Эффекты на этом участке связаны с появлением в цементно-водной дисперсии объемной воды, которая вначале представляет собой отдельные, разобщенные манжеты, а затем (по мере увеличения влажности дисперсии) и сообщающуюся капиллярность [8].

В капиллярах под вогнутыми менисками воды возникает отрицательное давление, создаваемое поверхностным натяжением на границе «жидкость – газ» [9, 10], в результате происходит постепенное стяжение системы, сначала локальное, а затем и глобальное. То есть в дисперсии «цемент–вода» в зависимости от ее влажностного состояния формируется тот или иной баланс конкурирующих сил пленочных расклинивающих и капиллярных стягивающих. В точке *B* (см. рис. 1) капиллярные стягивающие силы становятся доминирующими, и система самоуплотняется.

Помимо капиллярных стягивающих сил в процессах формирования ранней структуры цементно-водной дисперсии могут участвовать стягивающие силы межчастичного взаимодействия, которые согласно теории Лифшица [10] проявляют себя при сближении дисперсных частиц до расстояний, при которых эффективная ионная оболочка вокруг частиц составляет около 100 нм. Наши расчеты показали, что толщина пленок воды в точке *C* составляет около 106 нм, что и отразилось в виде резкого, спонтанного повышения плотности дисперсии на участке *CD*.

В точке *D* частицы цемента достигают наибольшего сближения, толщина водных поверхностных пленок составила 35–40 нм. Система приобрела максимальную связанность и плотность, чему соответствуют максимальные показатели таких сопутствующих свойств системы, как коэффициент внутреннего трения, модуль контактной упругости, величина магнитного последдействия [11], электропроводность [12]. При этом капиллярное давление практически исчерпало свои возможности, так как относительная влажность пор достигла значения 0,876, близкого к предельному [11], и, следовательно, дальнейшее добавление воды ведет к снижению капиллярного давления. При относительной влажности пор, равной 1 (точка *E* на рис. 1), оно совсем исчезает, и система на участке *DG* из трехфазной («твердое – жидкость – газ») переходит в двухфазную («твердое – жидкость»), чему соответствует ее новое энергетическое состояние.

На втором участке саморазуплотнения (участок *EG* на рис. 1) капиллярный потенциал себя полностью исчерпывает и устойчивость системы обеспечивается силами межчастичного притяжения и электростатического отталкивания. По мере добавления воды вокруг зерен цемента формируются все утолщающиеся сольватные оболочки, которые (согласно [13]) имеют мицеллообразное строение без четко выраженных внешних границ. Наши расчеты показали, что в точке *F* толщина оболочек воды более 100 нм, поэтому силы межчастичного притяжения перестают действовать и система становит-

ся кинетически неустойчивой. В технологическом аспекте система характеризуется повышенным водоотделением и расслоением.

Наши вышеизложенные представления о влиянии количества воды на энергетическое состояние системы подтверждаются парциальной кривой плотности твердой фазы ( $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ,  $D'$ ,  $E'$ ,  $F'$ ,  $G'$ ) (см. рис. 1): всем отмеченным точкам переходов ( $B$ ,  $C$ ,  $F$ ) на кривой плотности цементно-водной дисперсии соответствуют точки на кривой парциальной плотности ( $B'$ ,  $C'$ ,  $F'$ ) с примерно одинаковым значением плотности  $1,4 \text{ г/см}^3$ .

Таким образом, количество формовочной влаги существенным образом влияет на условия раннего структурообразования, результаты которого затем получают свое отражение на свойствах готового продукта. Представим этот вывод более конкретно.

Что касается, например, тяжелых бетонов, то здесь в силе остается закон водоцементного отношения, полностью отвечающий условиям раннего структурообразования участка  $DG$  на кривой плотности: чем выше расход воды, тем ниже показатели практически всех свойств бетона, и чем ближе мы приближаемся к точке  $D$ , тем выше показатели свойств.

А вот относительно технологий многих изделий, формируемых при расходах влаги, соответствующих участкам  $AB$  и  $BD$  на кривой плотности, то здесь в практической деятельности наблюдается много путаницы из-за незнания существа происходящих процессов раннего структурообразования.

Например, в 60-е гг. XX столетия в нашей стране начал широко внедряться в производство полусухой метод формования керамического кирпича [14–16]. Обоснование метода: из технологии исключается длительный процесс сушки сырца. Но дальнейшая практика показала несостоятельность этого метода, так как кирпич выходил из технологического процесса с низкими показателями свойств, особенно с низкой морозостойкостью. Почему так?

Объясним это результатами некоторых наших исследований, выполненных на прессованных образцах из цементно-водной дисперсии.

На рис. 2 приведены результаты измерения высоты прессованных при постоянном прессовом давлении (13 МПа) образцов, в каждом из которых расход цемента был постоянным, а содержание воды изменялось. По полученным показателям высоты образцов выполнены расчеты показателей плотности, степени заполнения пор водой и толщины водных оболочек на зернах цемента.

Прессовое давление, безусловно, способствовало повышению плотности системы, но влияние толщины водных оболочек по сравнению со свободноуложенной дисперсией сохранилось. Например, в свободноуло-

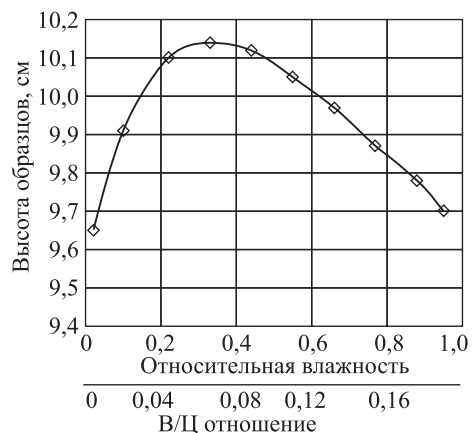


Рис. 2. Изменение высоты прессованных образцов в зависимости от относительной влажности формовочной смеси

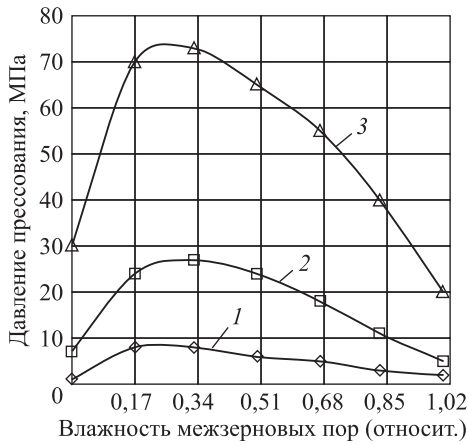


Рис. 3. Изменение прессового давления в зависимости от влажности цементных образцов и величины межзерновой пористости

Межзерновая пористость, %: 1 – 44; 2 – 38; 3 – 33

женной дисперсии наибольшая толщина водных оболочек в 235 нм проявилась при В/Ц = 0,08, в прессованных образцах наибольшая толщина оболочек в 36 нм была при том же В/Ц отношении.

На подавление этих пленок приходится затрачивать большую энергию. Это хорошо подтверждается результатами измерений, приведенных на рис. 3, на котором представлено по какому закону изменяется величина прессового давления при достижении равной степени спрессованности (межзерновой пористости) при различных В/Ц отношениях.

Очевидно, что энергетические затраты на подавление поверхностных пленок пропорциональны их толщине.

К сожалению, повышенные энергозатраты не могут обеспечить заданную плотность отформованного изделия, так как толщина водных пленок после снятия прессовой нагрузки частично восстанавливается, а плотность отформованного изделия самопроизвольно снижается. Это безоговорочно следует из показателей обратных деформаций образцов после снятия прессовой нагрузки (рис. 4).

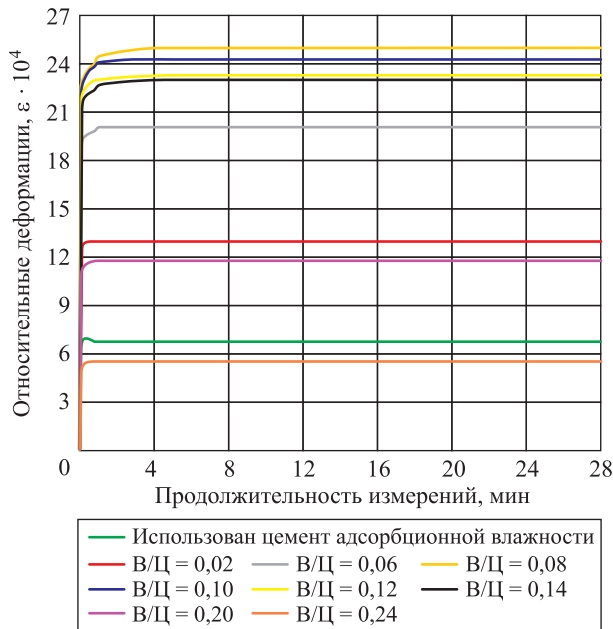


Рис. 4. Кинетика обратных деформаций прессованных цементных образцов, спрессованных до межзерновой пористости 37 %

Здесь, как и прежде, самые неблагоприятные результаты показали образцы с  $V/C = 0,08-0,10$ .

Таким образом, убедительно доказана неприемлемость технологии любого строительного изделия, формирование которого начинается при влажности, соответствующей точке  $B$  на кривой плотности (см. рис. 1).

**Вывод.** Фактор содержания воды в дисперсной строительной системе является определяющим в процессах формирования баланса внутренних сил, которые проявляют себя вначале на этапе приготовления формовочной смеси, а затем и на этапе формирования изделий и, безусловно, на этапе отвердевания. Исходя из заданных значений влажности сырьевой смеси можно спрогнозировать как качество структуры и уровень свойств готового изделия, так и величины энергозатрат.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Белов В.В. Капиллярная аутогезия в трехфазных сырьевых смесях // Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования Российской академии архитектуры и строительных наук по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2018 году. М.: РААСН, 2019. С. 58–68.
2. Бобрышев А.Н. и др. Структурно-топологические особенности кинетических процессов // Вестник Отделения строительных наук РААСН. 2000. Вып. 3. С. 109–114.
3. Bornemann R., Schmidt M. Grundlagen und Strategien zur Verbesserung erdfeuchter Betone. Teil I // Betonwerk + Fertigteil-Technik. 2005. Vol. 8. P. 44–51.
4. Шмитько Е.И. Управление процессами твердения и структурообразования бетонов: Дис. ... д-ра техн. наук. Воронеж, 1994. 525 с.
5. Шмитько Е.И., Титова М.В. Управление структурой дисперсно-зернистых материалов с учетом дисперсности и внутренних сил // Строительные материалы. 2007. № 8. С. 72–73.
6. Zimon A.D. Adhesion of dust and powder. Springer Science & Business Media, 2012.
7. Дерягин В.В., Чураев А.В., Овчаренко Ф.Д. и др. Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989. 288 с.
8. Kralchevsky P.A., Nagayama K. Particles at fluid interfaces and membranes // Chapter 11. Capillary bridges and capillary-bridge forces. Amsterdam: Elsevier, 2001. P. 469–502.
9. Ролдугин В.И., Харитоновна Т.В. Механизм действия и место приложения капиллярных сил // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79, № 4. С. 493–501.
10. Lian G., Seville J. The capillary bridge between two spheres: New closed-form equations in a two century old problem // Advances in Colloid and Interface Science. 2016. Vol. 227. P. 53–62.
11. Ахвердов И.Н. Основы физики бетонов. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.
12. Гранковский И.Г. Управление структурообразованием вяжущих веществ гидратационного твердения: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Киев, 1986. 42 с.
13. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
14. Иванов А.И., Столбоушкин А.Ю., Стороженко Г.И. Принципы создания оптимальной структуры керамического кирпича полусухого прессования // Строительные материалы. 2015. № 4. С. 65–69.
15. Гуров Н.Г., Наумов А.А., Иванов Н.Н. Пути повышения морозостойкости кирпича полусухого прессования // Строительные материалы. 2012. № 3. С. 40–42.

16. *Наумов А.А., Трищенко И.В., Гуров Н.Г.* К вопросу улучшения качества и расширения ассортимента керамического кирпича для действующих заводов полусухого прессования // *Строительные материалы*. 2014. № 4. С. 17–19.

**Шмитко Евгений Иванович**, д-р техн. наук, проф.  
Воронежский государственный технический университет  
**Белькова Наталья Анатольевна**, канд. техн. наук, доц.  
Воронежский государственный технический университет

Получено 24.07.2020

**Shmitko Evgeniy Ivanovich**, DSc, Professor  
Voronezh State Technical University, Russia  
**Belkova Natalya Anatolyevna**, PhD, Ass. Professor  
Voronezh State Technical University, Russia

## **TO THEORY AND PRACTICE OF PARTICIPATION OF MOISTURE TRANSFER PROCESSES IN TECHNOLOGY OF CONSTRUCTION PRODUCTS**

Features of influence of moisture factor on processes of structure formation of composite construction materials at the main stages of their production technology are considered. It has been shown that the water content factor is determinative from the stage of forming the moulding mixture (early structuring) to the stage of moulding the articles. It has been found that at a B/C ratio of 0,02 to 0,08, the early formation of the cement-water dispersion is adversely affected by the molding step. The optimal range of B/C ratios, which ensures the formation of a dense and stable structure of a freshly molded product at relatively low energy costs, ranges from 0,10 to 0,16.

**Key words:** capillary forces, dispersion system, film forces, press pressure, inverse deformations.

### REFERENCES

1. *Belov V.V.* Kapillyarnaya autogeziya v trekhfaznykh syr'evykh smesyakh [Capillary autogesia in three-phase raw materials]. *Fundamental'nye, poiskovye i prikladnye issledovaniya Rossiyskoy akademii arkhitektury i stroitel'nykh nauk po nauchnomu obespecheniyu razvitiya arkhitektury, gradostroitel'stva i stroitel'noy otrasli Rossiyskoy Federatsii v 2018 godu* [Fundamental, search and applied studies of the Russian academy of architecture and building sciences on scientific support for the development of architecture, urban planning and the construction industry of the Russian Federation in 2018]. Moscow, 2019. Pp. 58–68. (in Russian)
2. *Bobryshev A.N. et al.* Strukturno-topologicheskie osobennosti kineticheskikh protsessov [Structural and topological features of kinetic processes]. *Vestnik Otdeleniya stroitel'nykh nauk RAASN* [Bulletin of the Department of Construction Sciences of RAASN]. 2000. Iss. 3. Pp. 109–114. (in Russian)
3. *Bornemann R., Schmidt M.* Grundlagen und Strategien zur Verbesserung erdfeuchter Betone. Teil I. *Betonwerk + Fertigteil-Technik*, Heft 8, 2005. Pp. 44–51.
4. *Shmitko E.I.* Upravlenie protsessami tverdeniya i strukturoobrazovaniya betonov: Dis.... doktora tekhn. nauk [Management of concrete hardening and structuring processes: Doctor's thesis]. Voronezh, 1994. 525 p. (in Russian)
5. *Shmitko E.I., Titova M.V.* Upravlenie strukturoy dispersno-zernistykh materialov s uchetom dispersnosti i vnutrennikh sil [Management of the structure of disperse-grain materials taking into account dispersion and internal forces]. *Stroitel'nye materialy* [Construction materials]. 2007. No. 8. Pp. 72–73. (in Russian)

6. *Zimon A.D.* Adhesion of dust and powder. Springer Science & Business Media, 2012.
  7. *Deryagin V.V., Churaev A.V., Ovcharenko F.D. et al.* Voda v dispersnykh sistemakh [Water in disperse systems]. Moscow, 1989. 288 p. (in Russian)
  8. *Kralchevsky P.A., Nagayama K.* Particles at fluid interfaces and membranes. Chapter 11. Capillary bridges and capillary-bridge forces. Amsterdam, Elsevier, 2001. Pp. 469–502.
  9. *Roldugin V.I., Kharitonova T.V.* Mekhanizm deystviya i mesto prilozheniya kapillyarnykh sil [Mechanism of action and place of application of capillary forces]. Kolloidnyy zhurnal [Colloid journal]. 2017. Vol. 79, No. 4. Pp. 493–501. (in Russian)
  10. *Lian G., Seville J.* The capillary bridge between two spheres: New closed-form equations in a two century old problem. Advances in Colloid and Interface Science. 2016. Vol. 227. Pp. 53–62.
  11. *Akhverdov I.N.* Osnovy fiziki betonov [Fundamentals of concrete physics]. Moscow: Stroyizdat, 1981. 464 p. (in Russian)
  12. *Grankovskiy I.G.* Upravlenie strukturoobrazovaniem vyazhushchikh veshchestv gidratatsionnogo tverdeniya: Avtoref. dis.... doktora techn. nauk [Management of structure formation of binding substances of hydration hardening: author: Extended abstract of Doctor's thesis]. Kiev, 1986. 42 p. (in Russian)
  13. *Voyutskiy S.S.* Kurs kolloidnoy khimii [Course in colloidal chemistry]. Moscow, 1975. 512 p. (in Russian)
  14. *Ivanov A.I., Stolboushkin A.Yu., Storozhenko G.I.* Printsipy sozdaniya optimal'noy struktury keramicheskogo kirpicha polusukhogo pressovaniya [Principles of creation of optimal structure of ceramic brick of semi-dry pressing]. Stroitel'nye materialy [Construction materials]. 2015. No. 4. Pp. 65–69. (in Russian)
  15. *Gurov N.G., Naumov A.A., Ivanov N.N.* Puti povysheniya morozostoykosti kirpicha polusukhogo pressovaniya [Ways to increase frost resistance of semi-dry pressing bricks]. Stroitel'nye materialy [Construction materials]. 2012. No. 3. Pp. 40–42. (in Russian)
  16. *Naumov A.A., Trishchenko I.V., Gurov N.G.* K voprosu uluchsheniya kachestva i rasshireniya assortimenta keramicheskogo kirpicha dlya deystvuyushchikh zavodov polusukhogo pressovaniya [On the issue of improving the quality and expansion of the assortment of ceramic bricks for existing semi-dry pressing plants]. Stroitel'nye materialy [Construction materials]. 2014. No. 4. Pp. 17–19. (in Russian)
-