

А.Н. ПЛУГИН, д-р хим. наук, Украинская государственная академия железнодорожного транспорта; С.Н. ТОЛМАЧЕВ, канд. техн. наук, Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет; А.А. ПЛУГИН, д-р техн. наук, Л.В. ТРИКОЗ, канд. техн. наук, Украинская государственная академия железнодорожного транспорта (Харьков)

Вымывание противоионов из диффузного слоя как начальный процесс разрушения дорожного бетона

Традиционные представления о долговечности бетона связывают ее со следующими факторами, которые приводят в обычных природных условиях к ее уменьшению, – периодическое замораживание и оттаивание, высыхание (испарение) и увлажнение, а также коррозия, в том числе выделяемая в последние годы электрокоррозия бетона в обводненных конструкциях [1].

На основании положений коллоидной химии и физико-химической механики дисперсных систем и материалов, развитых применительно к цементным бетонам [2], показано, что в основе процессов разрушения бетона лежат электроповерхностные свойства структурных элементов цементного камня. Последние обусловлены существованием электроповерхностных потенциалов $\psi_{ЭП}$ (В) и двойных электрических слоев ДЭС на их поверхности. Указанные разрушения бетона происходят за счет нарушения равновесного состояния диффузной части (ДЭС) при фильтрации воды через бетон, попадания на поверхность дождевой воды, при испарении воды, при попадании различных солей из окружающей среды в обводненные поры бетона, при прохождении электрического тока.

В настоящей статье впервые раскрывается на количественной основе механизм вымывания противоионов (ПРИ) из диффузной части ДЭС частиц продуктов гидратации цемента как первопричины многих разрушений бетона – снижения прочности, возникновения внутренних напряжений, деформаций и трещин, выщелачивания, потери водонепроницаемости и др.

ДЭС состоит из слоя потенциалопределяющих ионов (ПОИ) на твердой поверхности и слоя противоионов (ПРИ) со стороны воды. Самая ранняя схема, модель Гельмгольца, предполагала строение ДЭС в виде двух примыкающих друг к другу сплошных слоев ПОИ и ПРИ (рис. 1, а). В более поздних моделях слой ПРИ раз-

делялся на плотную часть – слой Штерна – Гельмгольца и диффузную – слой Гуи – Чепмена (рис. 1, б).

Теоретическое описание диффузной части ДЭС по Гуи и Чепмену основывается на сопоставлении энергии электростатического взаимодействия ионов с энергией их теплового движения. При этом делается допущение, что раствор является идеальным, а распределение концентрации ионов в ДЭС имеет вероятностный характер и подчиняется уравнению Больцмана.

Из этих допущений в конечном итоге выведено выражение Дебая – Хюккеля для толщины диффузной части ДЭС [3]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{2 z^2 e^2 1000 \cdot c_0 N_A}}, \quad (1)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость воды, 80; ϵ_0 – электрическая постоянная, $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; kT – произведение постоянной Больцмана и температуры, $4,04 \cdot 10^{-21}$ Дж; z – заряд ионов, 1; e – элементарный заряд электрона, $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль. Построим по приведенным данным график зависимости толщины диффузного слоя δ от концентрации электролита в свободном объеме (рис. 2, а).

Полученная величина толщины диффузного слоя отражает его равновесное состояние в пределах очень низкой концентрации. В дистиллированной воде толщина диффузного слоя равна 10000 \AA (1 мкм) (рис. 2, а). Для концентрации более 0,001 моль/л, в том числе 0,02 моль/л для бетона, толщина диффузного слоя составляет 100 \AA (рис. 2, б).

Однако в цементном камне толщина ДЭС определяется толщиной слоя воды на гелеобразных продуктах гидратации, имеющих наибольшую в цементном камне удельную поверхность $s = 200\text{--}700 \text{ м}^2/\text{г}$ [4, 5], которая зависит также от водоцементного отношения В/Ц:

$$\delta_B = \frac{\text{Ц} \cdot \frac{\text{В}}{\text{Ц}}}{\text{Ц} \cdot s_{\text{ЦГ}}} = \frac{\frac{\text{В}}{\text{Ц}}}{s_{\text{ЦГ}}} \quad \text{для цементного теста}; \quad (2)$$

$$\delta_B = \frac{\text{Ц} \cdot \left[\frac{\text{В}}{\text{Ц}} - \left(\frac{\text{В}}{\text{Ц}} \right)_{\text{ХС}} \cdot \alpha \right]}{\text{Ц} \cdot \alpha \cdot \gamma_{\Gamma} \cdot s_{\Gamma}} = \frac{\left[\frac{\text{В}}{\text{Ц}} - \left(\frac{\text{В}}{\text{Ц}} \right)_{\text{ХС}} \cdot \alpha \right]}{\alpha \cdot \gamma_{\Gamma} \cdot s_{\Gamma}} \quad \text{для цементного камня}, \quad (3)$$

где α – степень гидратации цемента; γ_{Γ} – массовая доля гидросиликатного геля в продуктах гидратации цемента; Ц, В – содержание цемента и воды в цементном тесте соответственно.

Упростим выражение (3), подставив в него $\alpha = 0,5$; $(\text{В}/\text{Ц})_{\text{ХС}} = 0,23$; $\gamma_{\Gamma} = 0,75$ [4] и $s_{\Gamma} = 500 \text{ м}^2/\text{г} = 5 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{г}$:

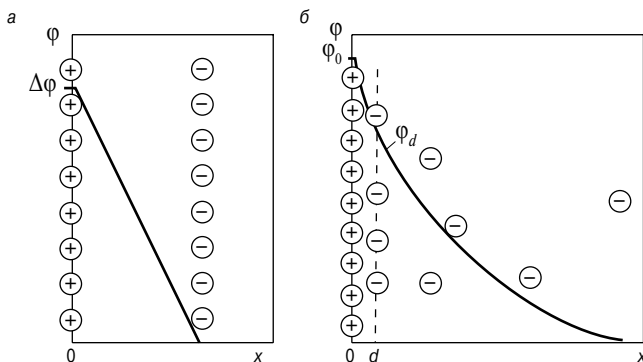


Рис. 1. Схема строения двойного электрического слоя: а – плоский по Гельмгольцу; б – плотная часть (слой Штерна – Гельмгольца) и диффузная часть (слой Гуи – Чепмена)

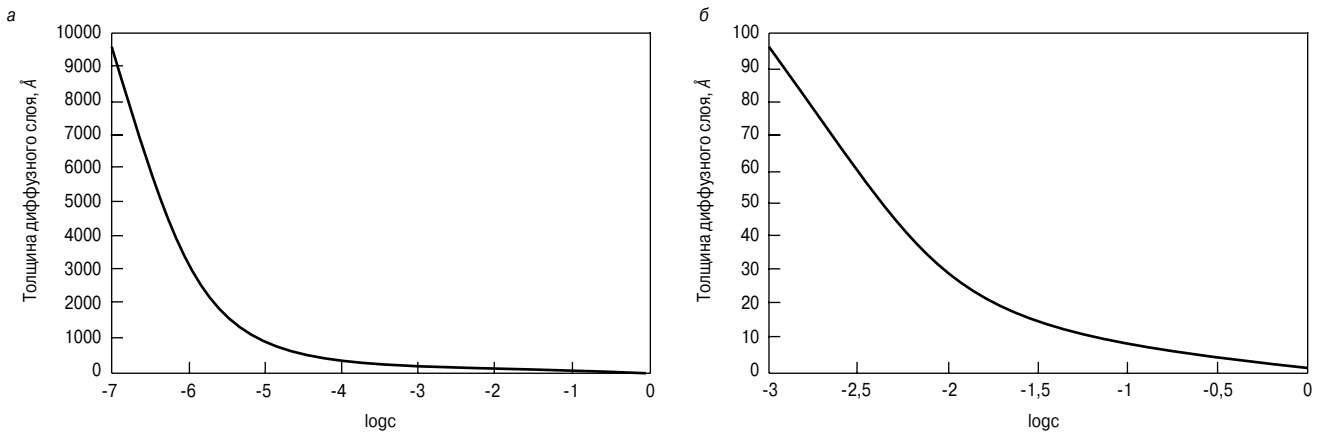


Рис. 2. Зависимость толщины диффузного слоя δ от концентрации электролита в свободном объеме в пределах концентрации c , моль/л: а - 0,0000001–1; б - 0,001–1

$$\delta_B = \frac{\left(\frac{B}{\Pi} - 0,23 \cdot 0,5\right)}{0,5 \cdot 0,75 \cdot 5 \cdot 10^6} \left(\frac{\text{см}^3}{\Gamma} = \text{см}\right) = \frac{\left(\frac{B}{\Pi} - 0,115\right)}{1,875 \cdot 10^6} =$$

$$= 5,3 \cdot 10^{-9} \left(\frac{B}{\Pi} - 0,115\right) (\text{см}) = 53 \left(\frac{B}{\Pi} - 0,115\right). \quad (4)$$

В бетонной смеси, для которой толщина слоя воды на цементных частицах определяется удельной поверхностью цемента $s_{\Pi} = 3000 \text{ см}^2/\Gamma$, выражение имеет следующий вид:

$$\delta_B = \frac{\left(\frac{B}{\Pi} - \frac{\text{Щ} \cdot W^{\text{III}}}{\Pi} - \frac{\text{П} \cdot W^{\text{II}}}{W}\right)}{0,5 \cdot 0,75 \cdot 3 \cdot 10^3} = 8,9 \left(\frac{B}{\Pi} - \frac{\text{Щ} \cdot W^{\text{III}}}{\Pi} - \frac{\text{П} \cdot W^{\text{II}}}{W}\right), \quad (5)$$

где Щ, П, W^{III} , W^{II} – соответственно содержание щебня, песка в бетонной смеси, смачиваемость щебня и песка.

При средней величине Щ = 1200 кг/м³; П = 600 кг/м³, Ц = 500 кг/м³; $W^{\text{III}} = 0,075$ и $W^{\text{II}} = 0,12$:

$$\delta_B = 8,9 \left(\frac{B}{\Pi} - 0,2\right). \quad (6)$$

Согласно приведенным и другим расчетам в цементном камне бетона величина δ_B составляет в среднем 53 Å, а при максимально возможном для бетона пределе В/Ц=1 не превышает 90 Å.

Толщина слоя воды на поверхности частиц цемента и заполнителей в бетонной смеси намного больше и изменяется в пределах от 1 до 7 мкм. Такая толщина, очевидно, значительно превышает толщину равновесного ДЭС, в связи с чем бетонная смесь содержит в себе значительное количество свободной воды.

В соответствии с выводом толщины диффузного слоя по Дебаю – Хюккелю диффузный слой возникает под влиянием энергии теплового движения ПРИ, находящихся в нем в пределах сферы радиусом δ , который и принят равным толщине диффузной части ДЭС. Энергия электростатического притяжения этих ионов к ПОИ удерживает их от выноса из двойного слоя.

Следовательно, выражение (1) должно отражать соотношение энергии кинетического движения противоиона ПРИ kT и энергии его электростатического притяжения к потенциалопределяющему иону ПОИ в равновесном ДЭС; введем коэффициент пропорциональности k . С учетом этого проведем анализ соотношения этих энергий в (4). Для этого сделаем следующие преобразования:

$$\delta^2 = \frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{2z^2 e^2 n_0}; \quad \kappa = \frac{2z^2 e^2 n_0 \delta^2}{\epsilon\epsilon_0}. \quad (7)$$

Заменив $n_0 = 1000c_0 N_A$ на $1/(4/3\pi \cdot r^3)$, где r – расстояние между противоионами в ДЭС, и произведя ряд преобразований, получим:

$$k = \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2} \cdot \delta \cdot \frac{6\delta}{kT} \cdot r. \quad (8)$$

Выражение $\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$ отражает силу парного электростатического притяжения между коионом (одноименный с ПОИ) и ПРИ в диффузном слое, которые находятся на расстоянии r , равном расстоянию между ПРИ в свободном объеме электролита. Другими словами, это сила, притягивающая ПРИ из свободного объема в диффузную часть ДЭС.

Выражение $\frac{kT}{6\delta}$ – это тепловой импульс (сила), который стремится вынести ПРИ из ДЭС при направлении кинетического движения по нормали от поверхности (одно из возможных шести).

Исходя из этого произведение $\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \cdot \delta$ – работа, или энергия, переноса ближайшего к ДЭС ПРИ из объема электролита в ДЭС:

$$A_{\text{э}} = \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \cdot \delta. \quad (9)$$

Соответственно $\frac{kT}{6\delta} \cdot r$ – работа, или энергия, переноса крайнего в диффузном слое ПРИ в объем электролита:

$$A_{kT} = \frac{kT}{6\delta} \cdot r. \quad (10)$$

В условиях равновесного состояния диффузной части ДЭС эти работы равны, что выражается уравнением:

$$\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \cdot \delta = \frac{kT}{6\delta} \cdot r, \quad (11)$$

где $\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$ – электростатическая энергия $W_{\text{э}}$.

Оценим возможную величину r . Для чистой воды r можно определить по ее рН=7 (нейтральная среда), или по концентрации ионов Н⁺ и ОН⁻, равной 10⁻⁷ моль/л = 10⁻⁴ моль/м³.

Тогда:

$$n_{\text{Н}^+, \text{ОН}^-} = 10^{-4} \cdot 1000 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 6,02 \cdot 10^{19} \left(\frac{1}{\text{м}^3}\right), \quad (12)$$

откуда:

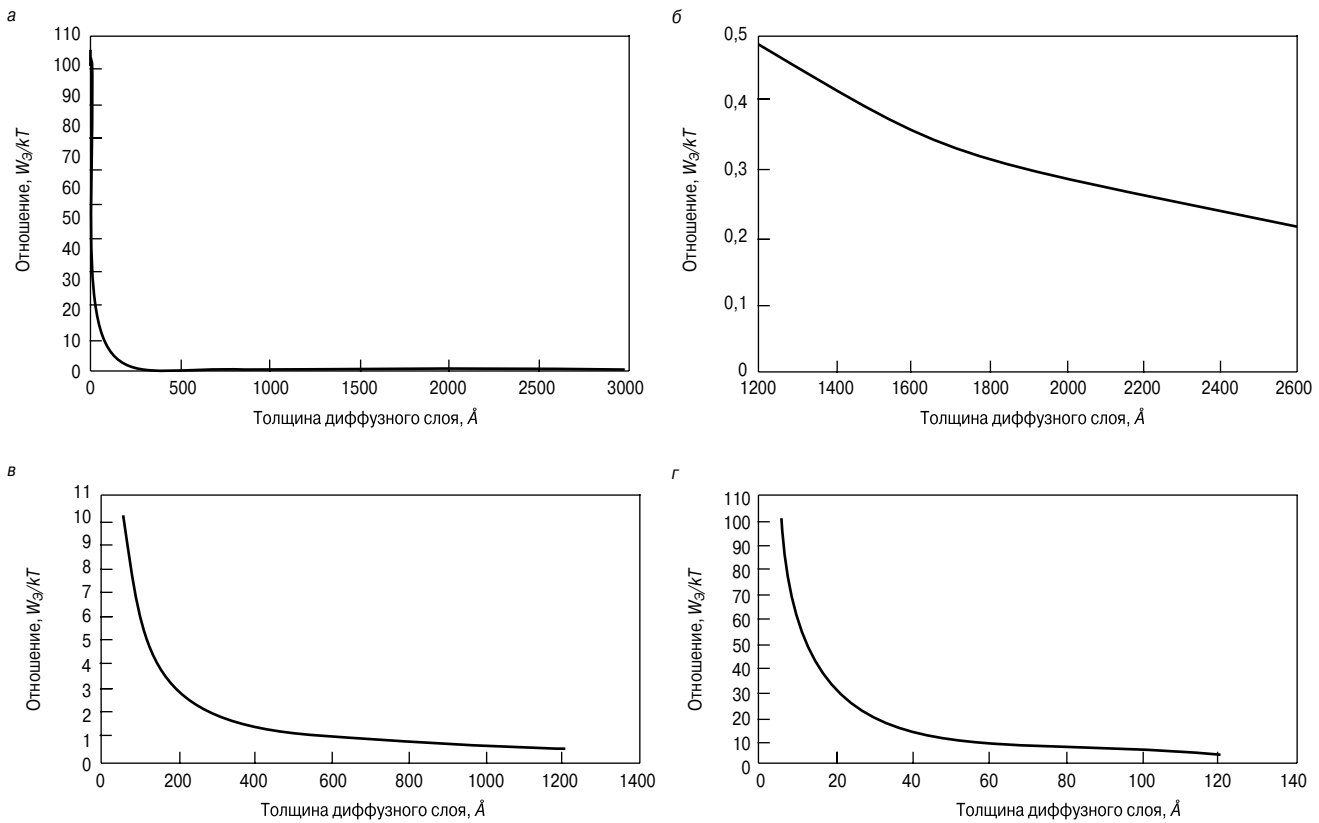


Рис. 3. График изменения $WЭ/кТ$ в ДЭС пор: а – общий график; б – кристаллогидратов; в – глобул гидросиликатного геля; г – частиц гидросиликатного геля

$$r = \sqrt[3]{\frac{1}{n_{0,B}}} = \sqrt[3]{\frac{1}{6,02 \cdot 10^{19}}} = \sqrt[3]{0,166 \cdot 10^{-19}} = \sqrt[3]{16,6 \cdot 10^{-21}} = 2,55 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 2550 \text{ \AA}.$$

Другой предельный случай концентрации и расстояния между ПРИ в свободном объеме воды 0,02 моль/л = 20 моль/м³ соответствует рН=12 жидкой фазы в цементном камне и бетоне:

$$n_{p^+,OH^-} = 20 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 12,04 \cdot 10^{24} \left(\frac{1}{\text{м}^3}\right);$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{1}{12,04 \cdot 10^{24}}} = \sqrt[3]{0,083 \cdot 10^{-24}} = 44 \text{ \AA}.$$

Соответственно толщина ДЭС на поверхности частиц продуктов гидратации цементного камня существенно меньше. Такая толщина ДЭС в цементном камне и бетоне сопоставима с расстоянием между ПОИ на их поверхности, которая, как известно, колеблется в интервале 20–40 Å, а также с толщиной слоя воды в ДЭС цементного камня и бетона (см. формулы (4) и (6)).

Следует также учесть, что толщина плотной части ДЭС равна сумме радиусов ионов Ca^{2+} , OH^- и диаметра молекулы воды, так как она располагается между этими ионами под влиянием их огромной энергии гидратации:

$$\delta_{\text{ПЧ ДЭС}} = (1 + 2,8 + 1,53) \cdot 10^{-10} \text{ (м)} = 5,33 \text{ \AA}.$$

Соответственно толщина ДЭС составляет около 50 Å.

На основании вышеприведенных рассуждений можно заключить, что теория диффузного слоя, основанная на применении радиуса Дебая для ионов, а также формула (1) становятся некорректными, хотя физический смысл взаимодействий электростатической и кинетической составляющих как движущих сил формирования ДЭС сохраняется.

В условиях сопоставимости толщины ДЭС с расстоянием между ПОИ на их поверхности, а также с толщиной слоя воды в ДЭС цементного камня и бетона разница между величинами δ и r исчезает.

Кроме того, в таком ДЭС электрополе становится направленным и молекулы воды и их ассоциаты поляризуются в единую цепочку между ПОИ и ПРИ за счет своих больших дипольных молекул и направленной водородной связи [2]. В связи с этим теряет смысл равнонаправленное кинетическое движение по шести направлениям пространства. Равновероятными остаются лишь два вдоль этих цепочек.

Вместе с тем экспериментальные исследования Г.И. Дистлера с соавторами по методу электронно-микроскопического декорирования поверхности твердых тел [6] свидетельствуют, что потенциалы от точечных зарядов на поверхности передаются через полярный слой воды на большие расстояния до 1 мкм. Следовательно, ДЭС представляет собой как при небольшой, так и при большой его толщине локальные точечные поля, передающиеся через всю толщу ДЭС, величину которого можно определять по ионно-ионному взаимодействию между ПОИ вблизи поверхности до незначительной величины на поверхности слоя воды. В связи с изложенным уравнение (11) приобретает вид:

$$\frac{z^2 e^2}{4 \pi \epsilon \epsilon_0 r} = kT. \quad (13)$$

Это позволяет осуществлять оценку устойчивости ДЭС, т. е. вероятности вымывания ПРИ из диффузной части ДЭС, а также устойчивости контактов между частицами цементного камня по соотношению:

$$\frac{WЭ}{kT} = \frac{z^2 e^2}{4 \pi \epsilon \epsilon_0 \delta_B}. \quad (14)$$

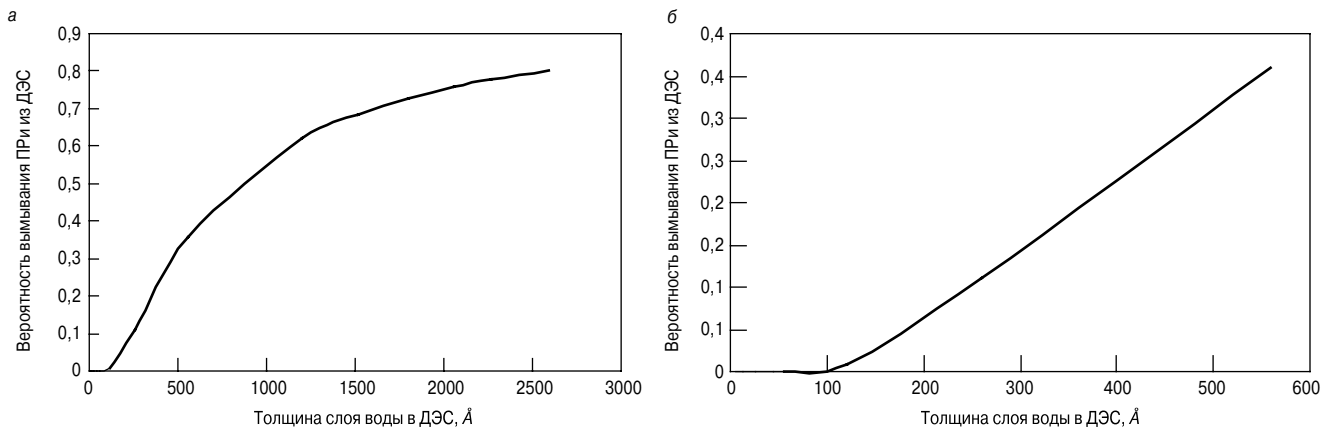


Рис. 4. График изменения вероятности вымывания ПРИ из ДЭС пор: а – общий график; б – глобул и частиц гидросиликатного геля

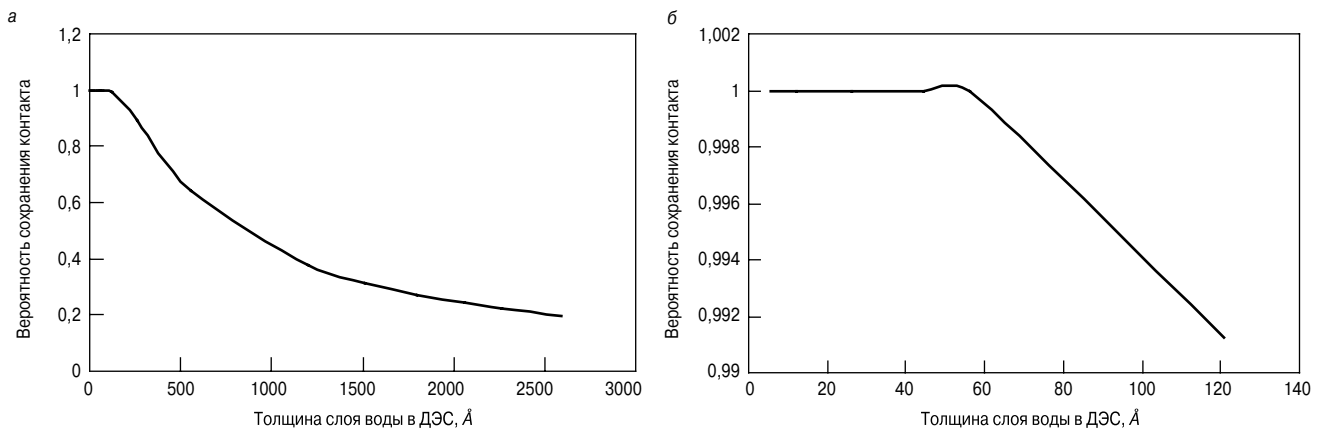


Рис. 5. График изменения вероятности сохранения контактов между частицами: а – общий график; б – гидросиликатного геля

В соответствии с изложенным и выведенными уравнениями определены величины W_3/kT и обусловленные ими отношение характеристик вымывания ПРИ и сохранения контакта между частицами гидросиликатного геля, а также прочности гелевых контактов. По этим величинам построены соответствующие графики (рис. 3).

Из этих графиков видно, что лишь в порах частиц гидросиликатного геля электростатическая энергия притяжения ПРИ в диффузном слое намного превышает кинетическую энергию.

Из графиков изменения вероятности вымывания ПРИ из ДЭС (рис. 4) видно, что лишь из пор частиц геля менее 100 Å ПРИ не вымываются.

Из графиков изменения вероятности сохранения контактов в цементном камне (рис. 5) вытекает, что лишь между частицами гидросиликатного геля вероятность сохранения контактов равна 1.

Выводы. Для обеспечения максимальной долговечности цементного камня и бетона из условия сохранения контактов между частицами продуктов гидратации цемента в условиях дождей и обводнения, а также действия других разрушающих факторов необходимо обеспечить оптимальное соотношение между количеством кристаллогидратов, главным образом портландита и гидросиликатного геля, оптимизировать структуру на всех уровнях с максимальным количеством электрогенных контактов.

В процессе эксплуатации уже существующих бетонных конструкций необходимо предотвращать выщелачивание портландита, обеспечивать полную гидроизоляцию конструкции. Целесообразным является поливка бетона известковым молоком.

Ключевые слова: двойной электрический слой, противоионы, диффузная часть ДЭС, размывание контактов, долговечность цементного камня и бетона.

Список литературы

1. Плугин А.Н., Плугин А.А., Трикоз Л.В. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них. Теория прочности, разрушения и долговечности бетона, железобетона и конструкций из них. Т. 3. Киев: Наукова думка, 2012. 287 с.
2. Плугин А.Н., Плугин А.А., Трикоз Л.В. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них. Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов. Т. 1. Киев: Наукова думка, 2012. 331 с.
3. Шукин В.Д., Перцов А.В., Амелина Б.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2006. 444 с.
4. Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. М.: Стройиздат, 1979. 344 с.
5. Брунауэр С., Кантро Д.Л. Гидратация трехкальциевого и β-двухкальциевого силиката в температурном интервале 5–50°C: В кн. Химия цементов / Под ред. Х.Ф.У. Тейлора. М.: Стройиздат, 1969. С. 214–232.
6. Дистлер Г.И. Электрическая структура реальных поверхностей твердых тел и формирование граничных слоев с особыми свойствами, обеспечивающими передачу дальнего действия влияния твердых тел. В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М.: Наука, 1972. С. 245.