

УДК 666.965.4.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

Барабаш Т.И., Щербина С.Н. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса)

Известно [1,2], что вследствие соударения дисперсных частиц в зоне контакта реализуется комплекс физических, химических и механических явлений и процессов, изменяющих свойства их поверхности. Достаточно частое соударение одной и той же частички в турбулентных потоках трибоактиватора, как показано в [3], ведёт к модификации энергетического состояния поверхности частицы без её разрушения. При этом отмечается, что в силу того, что активация частиц твёрдой фазы происходит в среде, с которой они должны взаимодействовать, то время существования возбуждённого состояния локальных участков поверхности практически не играет роли. За время активации часть ионов выбивается из кристаллической решётки и переходит в дисперсионную среду. Скорость взаимодействия разорванных связей в кристаллических решётках с водой резко возрастает, что ведёт к переходу ионов в окружающую среду. Кроме того, на поверхности и в объёме частиц образуется сеть микротрещин, что увеличивает площадь взаимодействия твёрдой части частиц с дисперсионной средой и, в итоге, к насыщению дисперсионной среды продуктами новой фазы. Поскольку такие взаимодействия происходят в турбулентных потоках в период активации, то, продукты новой фазы отрываются от поверхности частиц и переходят в объём дисперсионной среды. Локальные завихрения могут приводить к повышенной концентрации ионов в единице объёма, что, согласно [4], может привести к критической концентрации зародышеобразования и появлению новой для системы составляющей – зародышей новой фазы. Помимо зародышей, в дисперсионной среде находятся ионы в свободном состоянии. Таким образом, после механохимической активации цементные композиции отличаются качественными и количественными составами от композиций, полученных по традиционной технологии. Это предопределило задачу исследований – анализ особенности механизмов организации структуры механоактивированных цементных композиций.

Механоактивированные цементно-водные композиции можно представить как высококонцентрированные полидисперсные и

полиминеральные лиофобные системы с лиофильной границей раздела фаз.

Высокая концентрация частиц дисперсной фазы предполагает, что частицы находятся на расстояниях ближней или дальней коагуляции. Это позволяет реализовать снижения избыточной поверхностной энергии за счёт межчастичных взаимодействий путём их объединения в структурные агрегаты.

Полиминеральность частиц дисперсной фазы принята из предположения, что в клинкере могут содержаться как полиминеральные, так и мономинеральные частицы. В качестве мономинеральных частиц выступают также частицы двуводного гипса и наполнителя (в нашем случае – кварца).

Для цементов характерно распределение частиц по размерам. Как было показано раньше, после механохимической активации в системе спонтанно возникают существенно различные по размеру частицы дисперсной фазы, от отдельных ионов до частиц минералов цемента и наполнителей, что вызывает необходимость учитывать полидисперсность, как один из существенных факторов, оказывающих влияние на характер и механизм организации структуры подобных систем.

Модификация поверхности частиц в полиминеральных и полидисперсных системах за счёт их соударения предполагает, что, независимо от начального качественного состава частиц (химически активных и химически инертных) после активации все частицы становятся химически активными. Это позволяет предположить, что механоактивирование приводит к лиофилизации поверхности частиц твёрдой фазы, что ведёт к снижению поверхностной энергии путём химического межфазного взаимодействия.

Механоактивированные цементные композиции состоят из полиминеральных и мономинеральных зёрен вяжущего различных размеров. Поверхность зёрен покрыта сетью микротрещин, что предполагает увеличение площади межфазного взаимодействия и локализацию продуктов новообразований в районах выхода трещин на поверхность. Аморфизация поверхностного слоя способствует интенсивному протеканию реакций гидратации, что предполагает переход ионов в адсорбированные слои воды затворения. В силу того, что каждое зерно вяжущего находится в силовых полях других зёрен или частиц наполнителя (на расстояниях ближней или дальней коагуляции), то происходит спонтанное распределение частиц дисперсной фазы по структурным блокам. Это вызывает увеличение концентрации ионов в локальных областях дисперсионной среды, что

ведёт к появлению зародышей новой фазы. Не исключены ситуации преимущественного взаимодействия между частицами одного минералогического состава, что способствует неравномерному распределению продуктов гидратации в объёме системы. Кроме того, при сближении полиминеральных частиц происходит их ориентация таким образом, что в зоне контакта оказываются одинаковые минералы. При контакте мономинеральных частиц поворот возможен за счёт стремления системы из двух частиц снизить поверхностную энергию путём взаимодействия активными центрами [5]. К активным центрам можно отнести разрушенные кристаллические решётки и берега образовавшихся микротрещин. Таким образом, сразу после прекращения подвода энергии к системе в период её механоактивации происходят и реализуются межчастичные взаимодействия, что ведёт к распределению частиц по структурным агрегатам. Каждая частица переходит в более равновесное механическое состояние, что, в силу ориентации частиц активными центрами, приводит к минимизации поверхностной энергии каждого структурного блока.

Одновременно с процессом распределения частиц по структурным агрегатам происходят процессы ионных взаимодействий. Термофлуктуационные явления ведут к повышению концентрации ионов в единице объёма и, в итоге, к необратимому образованию зародышей. Для механоактивированных систем образование зародышей должно происходить преимущественно не только в адсорбированных слоях жидкости [6,7], но и в объёме дисперсионной среды. Это связано с повышенным содержанием ионов в объёме жидкой фазы за счёт их «срыва» с поверхности зёрен вяжущего в период активации системы.

Характерной особенностью механоактивированных композиций можно считать наличие в их составе в процессе организации структуры таких структурных элементов, как зародыши новой фазы. Их появление, как было рассмотрено выше, связано с возможной повышенной концентрацией ионов в зонах завихрений, создаваемых скоростным смесителем. Частые пересечения локальных и общих траекторий с изменением температуры и давления способствуют концентрации ионов и, тем самым, образованию зародышей. Можно предположить, что качественный состав зародышей, образовавшихся в периоды механоактивации и постмеханоактивации различный. Это связано с тем, что в период интенсивных соударений часть ионов выбивается из кристаллических решёток механическим путём. В силу случайности удара, ионы могут выбиваться из кристаллов различных минералов, что предполагает их статистическую однородность по

качественному составу. Последующие обменные реакции гидратации связаны с известными скоростями растворения различных минералов. Поэтому логично предположить, что, в первую очередь, в жидкую фазу за счёт «срыва» с поверхности зёрен попадут ионы [8]. Они преимущественно будут служить кирпичиками для создания зародышей, которые будут определённым образом распределены в объёме дисперсионной среды. Такие зародыши на правах самостоятельных структурных элементов будут взаимодействовать между собой с образованием структур типа «зародыш-зародыш» с частицами вяжущего и наполнителя с образованием систем типа «частица-зародыш-частица», а также служить подложкой для последующего роста кристалла (взаимодействие типа «ион-зародыш») и своеобразным катализатором при протекании реакций поликонденсации в неорганических вяжущих.

Анализ показывает, что в механоактивированных системах происходит одновременно организация структур на различных масштабных уровнях: на уровне взаимодействия протонов и анионов; на уровне взаимодействия зародышей новой фазы; на уровне межчастичного взаимодействия; на уровне межагрегатных взаимодействий. Это должно привести к образованию системы типа «структура в структуре», в которой значительное место занимают структуры на уровнях продуктов новообразований. Подтверждением этому могут быть данные по изменению количества химически связанной воды, степени гидратации, кинетики изменения температуры, объёмных деформаций, структурной прочности и периодов формирования структуры твердеющих механоактивированных композиций по сравнению с цементными композициями, полученными по традиционной технологии. В механоактивированных системах должно измениться влияние количества и дисперсности наполнителей на свойства твердеющих и затвердевших минеральных вяжущих. Это предопределило задачи последующих исследований.

Вывод:

В результате механохимической активации изменяются количественный и качественный составы цементных композиций как полиминеральных и полидисперсных систем, происходит модификация энергетического состояния частиц твёрдой фазы, что переводит химически инертные частицы наполнителя в химически активные. На начало организации структуры в системе влияют ионы и

зародыши новой фазы, которые вносят свой вклад в организацию структуры всей системы.

Организация структуры механоактивированных систем происходит за счёт межчастичных взаимодействий, взаимодействий на уровне протонов и электронов и на уровне зародышей новой фазы, что ведёт к образованию систем типа «структура в структуре». Образование таких систем возможно при повышенных количествах продуктов новообразования от ионов до их зародышей на ранних этапах структурообразования. Подтверждением этому могут быть данные по влиянию механоактивации на изменение степени гидратации, кинетику изменения структурной прочности, изменение температуры и периодов формирования структуры твердеющих систем, повреждённость технологическими дефектами, трещиностойкость и механические характеристики затвердевших цементных композиций.

Литература

1. Блиничев В.Н., Бобков С.П., Дмитриевский А.А. Механизмы активации химических реакций // Разработка теории и конструктивного оформления машин и аппаратов интенсивного действия с участием зернистых материалов.- Иваново: Иванов. хим.-технол. ин-т., 1984 - С. 74-76.
2. Ребиндер П.А., Сегалова Е.Е., Лукьянова О.И. Физико-химические исследования структурообразования в цементных суспензиях. –Вестн. Моск. ун-та, 1954, №2, С.17-32.
3. Шишкин А.А., Астахова Н.В. Активированные вяжущие вещества и бетоны на их основе. - Кривой Рог, Изд-во «Минерал» АГНУ, 2001.-104с.
4. Ходаков Г.С. Механохимия процессов, сопровождающих измельчение твёрдых тел. Седьмая Всесоюзная Конференция по коллоидной химии и физико-химической механике.(Тезисы докладов). Секция Е. Физико-механический институт АН УССР, 1977, 193с.
5. Кинд В. В. О новой гипотезе твердения цементов//Цемент. – 1952.- №2. С. 4-6.
6. Бернал Дж. Структуры продуктов гидратации цемента//Труды III Международного конгресса по химии цемента.-М.:Стройиздат.-1958.- С.137-156.
7. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И., Кучеряева Г.Д. О механизме гидратации при твердении минеральных вяжущих веществ//Гидратация и твердение вяжущих.- Львов, 1981.-С.78-84.
8. Выровой В.Н. Механизм формирования внутренних поверхностей композиционных материалов. // Применение цементных и асфальтовых бетонов в Сибири: Сб-ник научн. трудов. – Омск: Сиб. АДИ, 1983. –С. 3-10.