

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНБАСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ
БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

ВІСНИК

**Донбаської державної академії
будівництва і архітектури**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

Видається з грудня 1995 року
Виходить 6 разів на рік

випуск 2004-1(43)
том 1

**КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ
ДЛЯ БУДІВНИЦТВА**

Макіївка 2004

УДК 666.94.017

О. А. КОРОБКО, М. С. СТОЛЯРОВ, Е. Н. МАНДРИКОВА
Одесская государственная академия строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Проанализировано влияние состава частиц дисперсной фазы на условия организации структурных агрегатов при начальном структурообразовании цементных композиций. Рассмотрен качественный состав портландцемента как полиминеральной системы. Показано, что в состав цементного вяжущего могут входить моно- и полиминеральные частицы. При этом к мономинеральным зернам можно отнести единичные или спаянные кристаллы отдельных клинкерных фаз, высвобождение которых происходит в результате раскола гранул цементного клинкера при помоле, и частицы наполнителей или добавок, вводимых в вяжущее. Полиминеральные частицы представляют собой совокупности взаимосвязанных кристаллов клинкерных мономинералов с индивидуальным их распределением и соотношением по виду и количеству. Минералогическая природа определяет величину химической активности поверхности цементных зерен. Поверхностная активность дисперсных частиц является одним из основных термодинамических параметров, в значительной степени влияющих на кинетику межчастичных взаимодействий, а значит, состав и строение кластерных структур. В твердеющей цементной системе возможно образование как смешанных, так и однородных по составу дискретных блоков путем группирования мономинеральных и полиминеральных частиц в различные комбинации. Распределение дисперсных частичек по структурным блокам можно считать не случайным процессом вследствие их направленного перемещения и пространственного ориентирования друг относительно друга, что выражается в стремлении частиц соединиться участками поверхности близкой химической природы.

цементные композиции, начальный состав, клинкерные минералы, структурообразование, моно- и полиминеральные частицы портландцемента, поверхностная активность, структурные агрегаты, пространственная ориентация дисперсных частиц

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенными материалами, широко применяемыми при проведении ремонтно-восстановительных работ, являются цементные композиции. При этом по-прежнему актуальной в области ремонта и реставрации строительных и архитектурных объектов остается проблема повышения физико-технических свойств затвердевших систем на основе портландцемента. Для правильного выбора путей улучшения эксплуатационных характеристик ремонтных композиций необходимо учитывать причинно-следственные связи между их начальным составом, структурой и свойствами.

Поведение материалов под действием внешних нагрузок считают функцией их строения и внутриструктурных связей. В свою очередь, структуру цементных композиций представляют как продукт их поэтапного технологического перерождения из первичного в конечное состояние [2]. К основным факторам, при прочих равных условиях, определяющим механизмы и кинетику протекания физико-механических и физико-химических процессов твердения вяжущего и оказывающим тем самым, наследственное влияние на структуру и свойства готового материала, можно отнести состав, размеры и количество частиц дисперсной фазы.

Исходя из термодинамических представлений внутренней самоорганизации сложносоставленных систем, предполагают [4], что формирование начальной структуры цементных композиций происходит в результате сокращения площади межфазных поверхностей раздела путем кластерообразования и их модификации вследствие появления гидратных веществ. Дисперсные частицы в силу своей высокой концентрации находятся в силовых полях друг друга, что при их флуктуации по качественным параметрам

рам и расстоянию ведет к проявлению между ними неуравновешенных сил межчастичных взаимодействий F_c . Под влиянием последних частицы группируются в дискретные связанные агрегаты, строение и взаиморасположение которых определяет характер последующих этапов организации структуры твердеющих систем, а также отражается на формировании типов, состояния, общего объема и протяженности внутривязочных и межагрегатных связей через возникновение и размещение продуктов новообразований на межчастичных и межфазных границах раздела.

Направление перемещения частиц (их начальное распределение по структурным блокам) зависит от значений сил межчастичных взаимодействий. Величина F_c определяется геометрическими характеристиками, химической активностью поверхности частиц дисперсной фазы и расстоянием между ними. Минералогическая природа и количественное соотношение исходных компонентов вяжущего в значительной степени влияют на значения сил межчастичных взаимодействий, кинетику обменных химических реакций, а значит, и строение структурных агрегатов. Поэтому представляет интерес изучение влияния состава частиц портландцемента на условия начального структурообразования цементных композиций.

1. КАЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Портландцемент следует рассматривать как полиминеральную дисперсную систему, к отличительным особенностям которой можно отнести сложный химико-минералогический состав как самой системы, так и образующих ее частиц.

Цементное вяжущее включает в себя различные по качеству и количественному соотношению вещества: зерна самого портландцемента, двуводного гипса, химически инертных или химически активных добавок. Частицы тонкомолотого гипсового камня и большинства видов наполнителей состоят из кристаллов одной минеральной природы, что позволяет считать их мономинеральными телами с определенными поверхностными свойствами. Состав зерен цемента определяется строением и поведением при помоле гранул портландцементного клинкера.

Известно [7], что клинкерные гранулы представляют собой совокупности кристаллов основных (условные обозначения: C_3S , C_2S , C_3A и C_4AF) и второстепенных фаз клинкера в виде неравновесных твердых растворов замещения, внедрения и вычитания переменного состава. По количеству преимущественное положение в объеме клинкерных гранул занимают кристаллы минералов-силикатов (в среднем 75%), между которыми располагается некое полиминеральное «промежуточное» вещество, состоящее из кристаллов алюминатов и алюмоферритов кальция, а также не закристаллизовавшейся стекловидной фазы, свободных CaO , периклаза и др. Расположение основных минералов (чередование групповых скоплений алита и белита) в гранулах может быть неравномерным, равномерным и зональным [6]. Неравномерно зернистая (гломеробластическая) структура клинкера характеризуется кучным распределением отдельных клинкерных минералов с образованием мономинеральных соединений. При равномерно зернистой (монадобластической) структуре клинкера кристаллы C_3S и C_2S распределены равномерно без группирования в агрегаты. Неправильная (зональная) структура клинкера отличается послойным распределением кристаллов алита и белита в объеме гранул.

Взаиморасположение, структура и свойства клинкерных зерен, определяемые строением кристаллических решеток и качественной природой образующих их минералов, предreshают будущий состав и количественное соотношение разнородных частиц портландцемента.

Гранулы, также как и минералы, клинкера относятся к хрупким поликристаллическим материалам вследствие присущего им ионного и ковалентного типов химической связи. Наиболее хрупким строением из основных клинкерных минералов характеризуется трехкальциевый силикат, кристаллы которого легко растрескиваются при измельчении клинкера в процессе помола. Двухкальциевый силикат подвержен растрескиванию в меньшей степени и способен выдерживать по сравнению с C_3S более значительные деформации. Наименее хрупкими, что подтверждается [8] показателями микротвердости, определенными по методу Виккерса, являются трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит.

Твердость клинкерных минералов зависит от многих факторов, основными из которых считают размеры кристаллов, их плотность, характер пористости, дефекты структуры, в том числе и межкристаллические границы раздела. Разрушение гранул клинкера происходит в результате появления и развития трещин в их объеме, приводящих к расколу зерен на отдельные частицы моно- или полиминерального состава. Трещины развиваются в первую очередь по ослабленным участкам структуры клинкерных гранул и минералов: поверхностям раздела между фазами и кристаллами, а также дефектам структуры составляющих клинкера. При этом возможно образование как мономинеральных частиц вследствие

высвобождения отдельных кристаллов тех или иных клинкерных минералов, так и полиминеральных соединений.

Наибольшее сопротивление размолу оказывают кристаллы двухкальциевого силиката, трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита. По данным, приведенным в [1], для роста микротрещин в гранулах клинкера наиболее энергетически выгодными направлениями являются междолинкерные ПР и структурные дефекты кристаллов C_3A и C_4AF и межфазные границы раздела. Это связано с тем, что распространение трещин в кристаллах трехкальциевого силиката блокируется промежуточной фазой, а кристаллы C_2S характеризуются повышенной пластичностью.

Таким образом, при измельчении клинкерных зерен вероятно выпадение из их объема единичных или спаянных однородных кристаллов (мономинеральные частицы) всех минералов клинкера: алюмината, алюмоферрита, C_3S , если промежуточное вещество не препятствует движению в нем трещин, и двухкальциевого силиката при разрушении гранул клинкера по межфазным поверхностям раздела. В случае, когда силы междолинкерного сцепления минералов оказываются слабее сил взаимодействия между отдельными фазами или адгезионно-когезионные силы связи одних межфазных ПР преобладают над другими, возможно образование полиминеральных агрегатов, представляющих собой ансамбли взаимосвязанных кристаллов клинкерных минералов с различным сочетанием последних по виду и количеству.

2. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НА УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Проведенный выше анализ показал, что цементные зерна относятся к минеральным кристаллическим телам, которые можно представить как в виде отдельных монокристаллов клинкерных фаз, так и их совокупностей. Разновидности мономинеральных частиц портландцемента определяются числом входящих в состав клинкера минералов и введенных вспомогательных материалов. Полиминеральные частицы вяжущего сформированы из сростков различных по составу кристаллов и отличаются друг от друга, а также мономинеральных частиц, количественным соотношением и расположением клинкерных составляющих в своем объеме. Минералогическая природа минералов клинкера отражается на поверхностной активности (ПА) цементных зерен. При этом мономинеральные частицы характеризуются какой-либо одной (определенной) величиной реакционной способности, а поверхность полиминеральных частичек разделена на участки с различными значениями ПА.

Химическая активность является функцией состояния поверхности дисперсных частиц и зависит от их состава, определяющего структурные параметры материалов (строение кристаллических решеток, тип связи, степень и характер дефектности структуры и т.п.), и внешних условий, в которых они находятся.

При анализе процессов организации структур грубодисперсных систем цементные зерна предложено считать грубодисперсными лиофобными частицами с лиофильной поверхностью, способными одновременно взаимодействовать как друг с другом, так и дисперсионной средой [3]. Некоторые частицы дисперсной фазы всегда отличаются от остальных качественными (размерами и поверхностной активностью) или пространственными параметрами (межчастичным расстоянием и ориентированием друг относительно друга), что позволяет рассматривать их в качестве центров образования кластерных структур, также как и участки системы, в которых частицы находятся в равновесном механическом состоянии.

Известно, что условия организации структурных агрегатов зависят от размеров дисперсных частичек и расстояния, на котором они расположены [5]. Вместе с тем, при изучении механизмов кластерообразования необходимо учитывать и влияние такой важной термодинамической характеристики как величина поверхностной активности взаимодействующих частиц (или поверхностного натяжения на границах раздела фаз), определяемой их минералогическим составом.

Минералы, образующие цементные зерна, состоят из окислов различной химической природы. Это означает, что для каждой индивидуальной фазы клинкера характерны свои значения ПА.

При организации дискретных блоков центрами структурообразования выступают мономинеральные частицы большей поверхностной активности и полиминеральные частицы, сформированные из таких минералов. Величина поверхностного натяжения цементных зерен постоянно меняется на протяжении всего времени их взаимодействия с дисперсионной средой из-за появления на поверхности частиц портландцемента продуктов новой фазы, изменяющих значения сил поверхностного натяжения, а, как следствие, и сил межчастичных взаимодействий.

Состав дискретных агрегатов в цементных системах может быть как однородным, так и смешанным (рис. 1). Образование блоков одной минералогической природы возможно в случае объединения мономинеральных частиц одинакового вида. Смешанные кластерные структуры возникают при взаимодействии мономинеральных частиц различного состава между собой или с полиминеральными частицами.

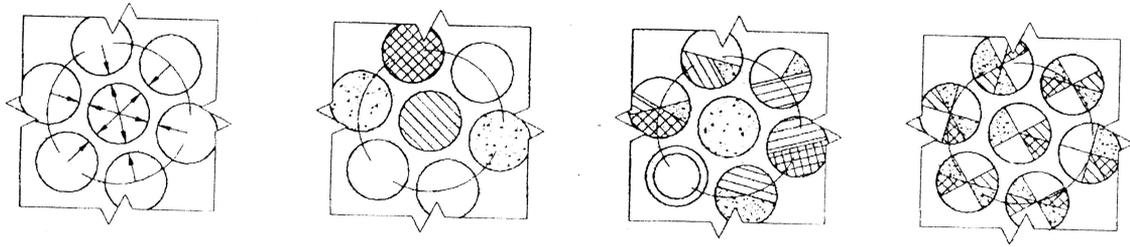
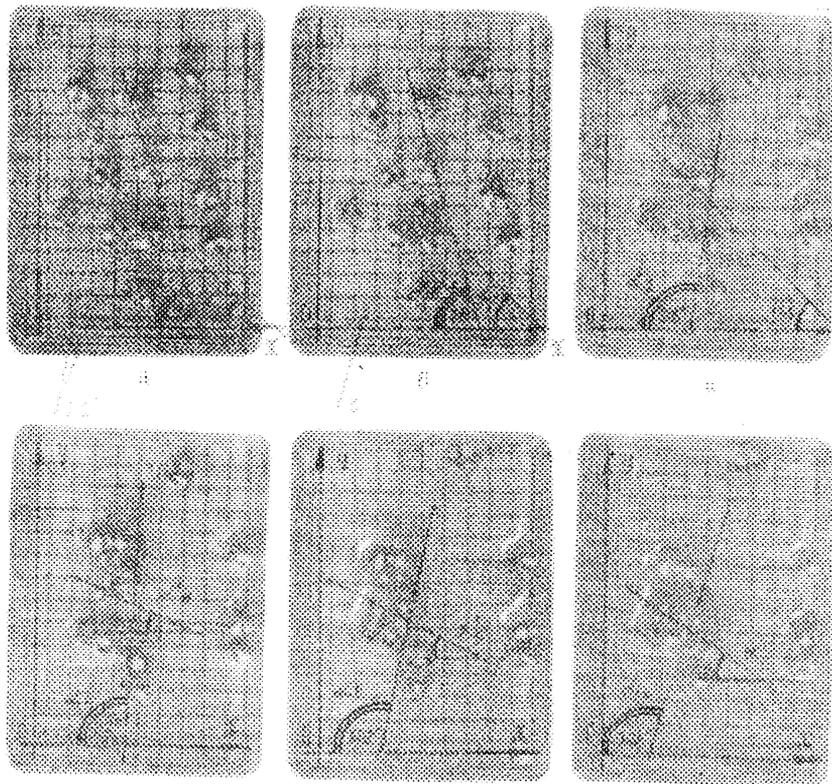


Рис.1. Схемы образования структурных агрегатов однородного и смешанного составов.

Распределение цементных зерен по структурным агрегатам не происходит случайным образом. Частицы ориентируются друг относительно друга, стремясь соединиться участками поверхности близкой химической природы. Для экспериментального подтверждения направленного перемещения и ориентирования зерен портландцемента были проведены исследования на физических моделях дисперсных систем. В качестве частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды были приняты полистирольные шарики и эпоксидная смола без отвердителя соответственно. Моделирование поверхностных зон с различной химической активностью осуществляли нанесением маркером взаимно перпендикулярных полос шириной в 2 мм, разделяющих поверхность шариков на гидрофобные и гидрофильные к дисперсионной среде участки. Опыты показали (рис.2), что с течением времени в результате межчастичных взаимодействий образуется кластерная структура, в которой частицы объединены большей частью зонами с одинаковыми поверхностными свойствами. Изменение углов ориентирования с течением времени свидетельствует о взаимных поворотах частиц.



$$\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3 \neq \alpha_4 \neq \alpha_5 \neq \alpha_6$$

$$\alpha_1' \neq \alpha_2' \neq \alpha_3' \neq \alpha_4' \neq \alpha_5' \neq \alpha_6'$$

Рис.2. Пространственное ориентирование дисперсных частиц при образовании структурных агрегатов: 1 и 2 — модели полиминеральных частиц дисперсной фазы; 3 — модель дисперсионной среды; α и α' — углы ориентирования.

ВЫВОДЫ

Все вышеизложенное позволяет заключить, что условия начального структурообразования твердеющих цементных композиций в значительной мере определяются составом исходных частиц вяжущего. Портландцемент относится к полиминеральным дисперсным системам и включает в себя большое количество соединений, отличающихся разнообразием своих минералогических характеристик, особенностей строения и поверхностных свойств. Разрушение гранул цементного клинкера в процессе помола по дефектам структуры составляющих их клинкерных фаз и границам раздела между ними предполагает образование как моно-, так и полиминеральных частиц. Возникновение мономинеральных частичек возможно при высвобождении из гранул клинкера единичных или сросшихся кристаллов отдельных мономинералов одной химической природы. Под мономинеральными зернами также понимают частицы наполнителей и добавок, применяемых для корректирования свойств вяжущего. Полиминеральные частицы можно представить как совокупности кристаллов различных клинкерных фаз. При этом состав и строение полиминеральных зерен портландцемента зависит от вида, количества и распределения в их объеме тех или иных минералов клинкера. Для каждого клинкерного мономинерала характерны собственные значения химической активности по отношению друг к другу и дисперсионной среде. Природа цементных частиц отражается на величине их поверхностного натяжения, определяя, наряду с размерами и межчастичным расстоянием, условия образования и состав структурных блоков. Организация последних происходит направленно за счет пространственной ориентации частиц дисперсной фазы друг относительно друга и их стремления объединиться в агрегаты участками поверхности одинакового минералогического состава с появлением однородных и смешанных кластерных структур. Строение дискретных блоков оказывает наследственное влияние на формирование внутрискруктурных связей в твердеющих системах, что позволяет подбором исходного состава вяжущего управлять процессами начального структурообразования цементных композиций и, как следствие, их эксплуатационными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. - М.: Высшая школа, 1980. - 472с.
2. Дорофеев В.С., Выровой В.Н., Соломатов В.И. Пути снижения материалоемкости строительных материалов и конструкций. - К.: УМК ВО, 1989. - 79с.
3. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, В.С. Дорофеев, А.В. Сиренко. - К.: Будівельник, 1991. - 144с.
4. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Выровой В.Н. Топологические физико-механические аспекты полиструктурной теории бетона // Технологическая механика бетона. - Рига: РПИ. - 1988. - С.158-171.
5. Соломатов В.И., Выровой В.Н., Аббасханов Н.А. Бетон как композиционный материал. - Ташкент: УзНИИНТИ, 1984. - 31с.
6. Бутт Ю.М., Волконский Б.В., Егоров Г.Б. и др. Справочник по химии цемента / Под ред. Б.В. Волконского и Л.Д. Судакаса. - Л.: Стройиздат, 1980. -224с.
7. Тейлор Х.Ф.У. Химия цемента. - М.: Мир, 1983. - 560с.
8. Теория цемента / Под ред. А.А. Пащенко. - К.: Будівельник, 1991. - 168с.

Получено 11.12.2003

О. О. КОРОБКО, М. С. СТОЛЯРОВ, О. Н. МАНДРИКОВА ВПЛИВ СКЛАДУ ЧАСТОК ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Одеська державна академія будівництва і архітектури

Проаналізовано вплив складу часток дисперсної фази на умови організації структурних агрегатів при початковому структуроутворенні цементних композицій. Розглянуто якісний склад портландцементу як полімінеральної системи. Показано, що до складу цементного в'язучого можуть входити моно- і полімінеральні частки. При цьому до мономінеральних зерен можна віднести одиничні або спаяні кристали окремих клінкерних фаз, вивільнення яких відбувається в результаті розколу гранул цементного клінкера при помелі, а також частки наповнювачів та добавок, що вводять у в'язуче. Полімінеральні частки являють собою сукупності взаємоз'язаних кристалів клінкерних мономінералів з індивідуальним їх розподілом та співвідношенням по виду і кількості. Мінералогічна природа визначає величину хімічної активності поверхні цементних зерен. Поверхнева активність дисперсних часток є одним з основних термодинамічних параметрів, які в значній мірі впливають на кінетику міжчасткових взаємодій, а, отже, на склад і будівлю кластерних структур. В твердіючих цементних системах

можливо утворення як змішаних, так і однорідних по складу дискретних блоків шляхом групування мономінеральних і полімінеральних часток у різні комбінації. Розподіл дисперсних часточок по структурних блокам можна вважати не випадковим процесом внаслідок їх спрямованого переміщення і просторового орієнтування одна відносно одної, що виявляється в прагненні часток з'єднатися ділянками поверхні близької хімічної природи.

O. A. KOROBKO, M. S. STOLYROV, E. N. MANDRIKOVA
THE INFLUENCE PARTICLES OF DISPERSION PHASE ON STRUCTURE FORMATION
OF CEMENT COMPOSITIONS

Odessa State Academy for Civil Engineering and Architecture

In this article has been analyse influence content of particles of dispersion phase on conditions of organization structure aggregates at initial formation structure of cement compositions. Qualitative composition of portlandcement as polymineral system is examined. It has been shows that in content of cement binding possibly inclusion mono- and polymineral particles. Single and unite crystals separate clinker phases and particles of fillings regards for monomineral grains. Polymineral particles introduce as totalities of crystals of clinker minerals with individual their distribution and correlation on kind and quantity. Mineral nature defines value of chemical activity of surface of cement grains. Surface activity of dispersion particles is one of main termodynamic parameters, which influence on kinetic of interactions between dispersion particles and composition and structure of clusters. In hard cement systems possibly formation aggregates of mixed and homogeneous contents by grouping mono- and polymineral particles in various combinations. Distribution dispersion particles on structure aggregates are not accidental process on account of their purpose transference and space orientation. The particles of dispersion of phase unite parts of their surface identical nature.