

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ОРГАНИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ КАК ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ И ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Коробко О.А., Выровой В.Н., Виноградский В.М., Дорофеев А.В.
(Одесская государственная академия строительства и архитектуры,
г. Одесса)

Предложены и проанализированы механизмы начального структурообразования неорганических вяжущих с учетом полиминеральности и полидисперсности их частиц.

Введение

Неорганические вяжущие можно представить как многокомпонентные полиминеральные и полидисперсные системы, состоящие из большого числа индивидуальных частиц, отличающихся между собой по физическим и геометрическим характеристикам.

Предполагают [1, 2], что в начальный период твердения организация структуры минеральных вяжущих происходит путем образования дискретных структурных агрегатов (кластеров), возникающих в иерархической последовательности и взаимодействующих через межкластерные поверхности раздела (МКПР), образующиеся между внешними границами контактирующих структурных агрегатов как одного размера, так и различных масштабных уровней.

Процессы, проявляющиеся на межкластерных поверхностях раздела, отражаются на свойствах всей твердеющей системы. При этом, механизм и кинетика протекания этих процессов зависят от индивидуальных особенностей строения МКПР.

Начальные характеристики межкластерных поверхностей раздела также оказывают наследственное влияние на структуру и свойства затвердевших систем, определяя состояние, количество и характер распределения таких структурных составляющих как внутренние поверхности раздела и технологические трещины.

Можно предположить, что организация кластерных структур заданных качественных и количественных составов позволит регулировать параметры межкластерных поверхностей раздела и, тем самым, управлять процессами гидратации и структурообразования твердею-

щих вяжущих с целью получения материалов с требуемым уровнем физико-технических свойств.

В связи с этим, важной представляется задача изучения механизмов начальной организации структуры полиминеральных и полидисперсных систем.

Разработка модели полиминеральной и полидисперсной системы

Решение поставленной задачи обуславливает необходимость разработки модели твердеющих неорганических вяжущих как многофазных гетерогенных высококонцентрированных лиофобных грубодисперсных систем.

Введем следующие допущения и ограничения:

- зерна вяжущего представляют собой материальные объекты сферической формы, отличающиеся друг от друга природой ($F' \neq F''$), массой ($m' \neq m''$) и размерами ($r_1 \neq r_2 \dots \neq r_n$);

- частицы дисперсной фазы располагаются в дисперсионной среде на различных межчастичных расстояниях $h_1 \neq h_2 \dots \neq h_n$;

- в системе присутствуют «структурообразующие» центры - зерна, выделяющиеся большими размерами и поверхностной активностью или расположенные на меньшем расстоянии, а также участки системы, в которых частицы переходят в равновесное механическое состояние;

- неоднородность частиц дисперсной фазы по виду, массе, размерам и межчастичному расстоянию обуславливает неуравновешенность действующих между ними сил межчастичных взаимодействий F_c ;

- в начальный период структурообразования зерна вяжущего ведут себя как лиофобные частицы.

При обосновании принятых допущений исходили из следующих положений:

- полиминеральность и полидисперсность характерны практически для всех видов неорганических вяжущих [3, 4];

- высокая концентрация частиц в системе предполагает появление сил межчастичных взаимодействий, неуравновешенных из-за различия частиц по их природе, размерам и расстояниям между ними [5];

- выделение т.н. «структурообразующих» центров оправдано тем, что статистическая однородность любой дисперсной системы не исключает отклонение ее свойств от средних значений [6].

Таким образом, принятая модель представляет собой полиминеральную и полидисперсную систему, состоящую из частиц различных видов, масс и размеров, неравномерно распределенных в дисперсион-

ной среде на расстояниях, обеспечивающих проявление сил межчастичных взаимодействий.

Анализ физико-механических процессов начальной организации структуры полиминеральных и полидисперсных систем

В начальный момент структурообразования дисперсные частицы располагаются в дисперсионной среде на фиксированных расстояниях и произвольно по отношению друг к другу. Концентрация частиц дисперсной фазы в системе такова, что каждая частица находится в силовых полях соседних частиц. Под действием неуравновешенных сил межчастичных взаимодействий F_c происходит организация кластерных структур путем объединения разобщенных дисперсных частиц в упорядоченные структурные агрегаты.

Составы образующихся дискретных блоков определяются величиной и интенсивностью сил межчастичных взаимодействий. В свою очередь, параметры F_c зависят от размеров взаимодействующих частиц, энергетического состояния их поверхности и расстояний между ними, что выражается соотношениями [5, 7]:

$$F_c = 2\pi (r_1 \cdot r_2 / (r_1 + r_2)) (2\sigma - \sigma_{11}), \quad (1)$$

где r_1 и r_2 - радиусы контактирующих частиц; σ - поверхностное натяжение на межфазной поверхности раздела; σ_{11} - поверхностное натяжение на границе раздела твердых тел.

и

$$F_c = m_1 m_2 / h^2, \quad (2)$$

где m - масса взаимодействующих частиц, а h - межчастичное расстояние.

Принятая модель полиминеральной и полидисперсной системы предусматривает различие исходных зерен по природе, дисперсности и межчастичному расстоянию, что должно отражаться на значениях и распределении сил межчастичных взаимодействий. При этом, частицы с большим радиусом кривизны поверхности, большей поверхностной активности и расположенные на меньшем расстоянии являются центрами начального структурообразования дисперсной системы [2, 6].

При взаимодействии частиц одной природы обеспечивается равенство поверхностного натяжения на границах раздела фаз. Если выполняется и условие равенства расстояний между зернами, то в данном

случае значения сил межчастичных взаимодействий будут зависеть только от размеров взаимодействующих частиц: $F_c = 2\pi (\gamma_1 \cdot \gamma_2 / \gamma_1 + \gamma_2)$. Исходя из этого, можно предположить механизм организации структурных агрегатов в результате перемещения мелких частичек к более крупным зернам, выступающим как «структурообразующие» частицы.

Различная природа частиц дисперсной фазы обуславливает их отличие по величине поверхностного натяжения σ (или поверхностной активности [8]: $A_{\Pi} = \partial\sigma / \partial c_{(c \rightarrow 0)}$, где c - концентрация вещества). Эта характеристика, наряду с прочими факторами, определяет поведение частиц в системе и степень их влияния по отношению друг к другу и дисперсионной среде. Поверхностная активность является функцией энергетического состояния поверхности дисперсных частиц и зависит от состава, структуры и характера дефектности их поверхностного слоя.

Полиминеральность и строение зерен дисперсной системы отражается на значениях F_c , как через неоднородность σ межфазных границ раздела, так и вследствие различия величины A_{Π} взаимодействующих частиц. В таких условиях силы межчастичных взаимодействий будут определяться градиентом поверхностного натяжения между твердой и жидкой фазами и между твердыми телами. При этом вероятен механизм организации кластерных структур, при котором частицы одного вида (большей поверхностной активности) выступают в качестве «структурообразующих» центров для частиц другого вида (меньшей поверхностной активности).

Зависимость значений F_c от межчастичных расстояний предполагает усиление взаимодействия частиц при их сближении. Как следствие, возможен механизм образования структурных блоков, заключающийся в первоочередном группировании тех зерен, которые расположены на меньшем расстоянии друг от друга.

При начальной организации структуры полиминеральных и полидисперсных систем могут осуществляться все перечисленные механизмы формирования дискретных агрегатов. Вместе с тем, различное сочетание геометрических, физических и пространственных параметров частиц в системе должно вызывать усложнение кинетики протекания процессов кластерообразования за счет неаддитивного влияния отдельных характеристик зерен на значения F_c .

Отличие дисперсных частиц по минералогическому составу позволяет предположить аккомодационный механизм организации структурных блоков, основанный на избирательности межчастичных взаимодействий по принципу положительной и отрицательной комплиментарности [9]. В этом случае проявляется способность зерен "распознавать" природу друг друга, что выражается в стремлении частиц само-

произвольно ориентироваться на частицы своего вида, независимо от их размеров и расстояния между ними. При сближении зерна поворачиваются таким образом, чтобы войти в контакт участками поверхности идентичного состава. В результате образуются либо полностью однородные по виду зерен кластерные структуры, либо агрегаты, в которых прослеживается чередование совокупностей частиц одинаковой природы.

Пространственная ориентация зерен может также осуществляться относительно их активных центров, что характерно как для гомо-, так и гетерогенных межчастичных взаимодействий. Под активными центрами понимают различного рода отклонения в структуре поверхностного слоя частиц, создающие вокруг себя зоны повышенной удельной энергии [10]. Уменьшение этой энергии возможно при объединении двух или нескольких структурных микродефектов в одно замкнутое пространство, закрытое для внешней среды. Достижение данной цели обуславливает взаимное ориентирование взаимодействующих частиц.

Приведенные механизмы обеспечивают образование дискретных блоков нижнего масштабного уровня, которые можно представить как самостоятельные структурные элементы, способные взаимодействовать между собой с организацией еще более сложных подструктур типа «кластер в кластере» и «кластер в кластере - кластер в кластере» [11]. Каждый из таких агрегатов отличается индивидуальным набором зерен, характеризующим их качественное и количественное содержание, размеры и форму.

Механизмы и кинетика протекания межкластерных взаимодействий в значительной степени определяются параметрами и особенностями строения внешней поверхности структурных блоков. В свою очередь, протяженность, рельеф, морфология и состав локальных участков наружного слоя кластерных структур зависят от числа, гранулометрии, вида, порядка расположения и типов контактов дисперсных частиц, образующих пограничный слой агрегатов.

Межкластерные взаимодействия выполняются поэтапно под влиянием неуравновешенных сил F_c , на значения и направленность которых оказывают влияние размерность структурных блоков, природа и строение их внешних слоев, а также расстояния между ними.

Исходя из соотношений (1) и (2), можно допустить, что при межкластерных взаимодействиях в качестве «структурообразующих» центров выступят те из агрегатов, которые отличаются большим размером или меньшим межагрегатным расстоянием. Крупные структуры будут притягивать к себе более мелкие, а расположенные в непосредственной

близости структурные блоки в первую очередь вступят во взаимодействия друг с другом.

Неоднородность состава наружных слоев кластерных структур позволяет предположить вероятность проявления аккомодационного механизма организации структурных агрегатов, сопровождающийся их взаимной ориентацией при разнонаправленных перемещениях, что приводит к объединению кластеров участками поверхности одинаковой природы.

При пространственном ориентировании блоков совершается их поворот как единого целого относительно какой-либо точки отсчета. Движущей силой данного процесса может быть стремление системы к максимально возможному в сложившихся условиях уменьшению свободной поверхностной энергии.

Сближение дискретных агрегатов приводит к возникновению новой структурной составляющей - межкластерных поверхностей раздела, образованных внешними границами взаимодействующих кластерных структур. МКПР присутствуют на всех уровнях структурных неоднородностей и их можно представить как области изменения свойств материала при переходе от одной структуры к другой [12].

Межкластерные поверхности раздела являются одним из важнейших структурных элементов твердеющих и затвердевших систем, от вида, протяженности и характера распределения которых зависят свойства последних как в период структурообразования, так и в процессе эксплуатации. В свою очередь, индивидуальные особенности состава и строения МКПР определяются природой, размерами и размещением частиц дисперсной фазы в наружных слоях контактирующих структурных блоков.

Параметры межкластерных поверхностей раздела задают механизмы и кинетику протекания поверхностных явлений, обменных химических реакций и внутреннего массопереноса. МКПР оказывают влияние на состав, количество и расположение продуктов новообразований, типы межчастичных контактов и площадь контактных перешейков, значения и интенсивность объемных изменений, а также способны воспринимать и перераспределять объемные деформации, что, как следствие, отражается на потенциальной возможности их трансформации в различного рода внутренние поверхности раздела и технологические трещины, определяющих физико-механические и деформативные характеристики конечного материала.

Выводы

Проведенный анализ механизмов организации структуры цементных композиций как полиминеральных и полидисперсных систем показал, что регулировать параметры межкластерных поверхностей раздела можно путем изменения природы, дисперсности и количественного соотношения различных по виду частиц неорганических вяжущих с учетом принципа комплиментарности их взаимодействий. Организация МКПР требуемой морфологии, протяженности, формы и ориентации позволит направленно изменять характер и кинетику явлений, происходящих при твердении минеральных вяжущих, значения и направленность деформационных процессов, состояние, число и распределение наследственных структурных составляющих в объеме затвердевших цементных композиций, обеспечивая заданный уровень их физико-технических свойств.

Литература

1. Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Фиц С.Б. Бетон в условиях ударных воздействий. - Одесса: Внешрекламсервис, 2004. - 270с.
2. Соломатов В.И. и др. Интенсивная технология бетонов. - М.: Стройиздат, 1989. - 260с.
3. Тейлор Х.Ф.У. Химия цемента. - М.: Мир, 1996. - 560с.
4. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент. Минералогический и гранулометрический составы, процессы модифицирования и гидратации. - М.: Стройиздат, 1974. - 328с.
5. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. - М.: Химия, 1980. - 320с.
6. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Кластерообразование композиционных строительных материалов // Технологическая механика бетона / РПИ. - Рига, 1985. - С.5-21.
7. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. - Избр. Труды. - М.: Наука, 1979. - 384с.
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1982. - 400с.
9. Гумилев Л.Н. Открытие Хазарии. Зигзаг истории. Этногенез и биосфера Земли. Тысячелетие вокруг Каспия. - С.-Пб.: «Кристалл», 2003 - 880с.
10. Кононский А.И. Физическая и коллоидная химия. - К.: Вища школа, 1986. - 312с.
11. Дорофеев В.С., Выровой В.Н. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций. - Одесса: Город мастеров, 1998. - 165с.
12. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / В.И. Соломатов и др. - К.: Будівельник, 1991. - 144с.