

## МОДЕЛЮВАННЯ МЕХАНІЗМІВ ОРГАНІЗАЦІЇ СТРУКТУРИ ЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Коробко О. О., Вировий В. М., Виноградський В. М. (Одеська державна академія будівництва та архітектури, м. Одеса)

*Запропоновано та проаналізовано механізми кластероутворення під час початкового твердіння цементних композицій залежно від вихідного складу часток в'язучого. Умови міжчасткових взаємодій значною мірою визначаються хімічною природою, кількісним вмістом та особливостями розподілу окремих клінкерних фаз в об'ємі цементних зерен.*

Вихідний склад в'язучого є основним чинником, який спадково впливає на явища структуроутворення твердіючих систем. Якісні параметри первинних складових компонентів дисперсної фази цементної композиції зумовлюють особливості протікання фізико-хімічних та фізико-механічних процесів початкової організації її структури, визначаючи остаточну будову та кінцеві експлуатаційні властивості тужавіючого матеріалу.

Портландцемент відноситься до багатокомпонентних систем, які складаються з великої кількості різноманітних по своїм мінералогічним характеристикам, структурі та розмірам сполучень [1, 2].

Цементні зерна являють собою полікристалічні тіла, сформовані з ансамблів взаємозв'язаних монокристалів основних та другорядних клінкерних фаз [3, 4]. Хімічна природа, кількісний вміст та характер розташування індивідуальних мінералів клінкеру, що утворюють ту або іншу частку в'язучого, визначають її склад, будову та поверхневі властивості. Характерною рисою цементних часток є їх несхожість по фазовому складу. Мінералогічні відміни зерен портландцементу виявляються у неоднорідному сполученні клінкерних мономінералів по відсотковому співвідношенню та розподілу в об'ємі частинок в'язучого.

Невідповідність цементних часток між собою по хімічним та кількісним складам зумовлюється особливостями внутрішньої будови гранул клінкеру та процесами їх руйнування під час помелу. Клінкерні зерна становлять собою крихкий матеріал внаслідок наявності в них

численних структурних неоднорідностей різного виду [5]. Руйнування полімінеральних та полікристалічних часток цементного клінкеру в процесі його здрібнення відбувається як по дефектам структури самих клінкерних фаз, так і через границі розподілу між ними [6]. В цих умовах можливо звільнення окремих мономінералів з зерен клінкеру у вигляді самостійних частинок та утворення полімінеральних часток з індивідуальним вмістом мономінеральних фаз у їх складі. Розташування клінкерних мінералів при цьому може носити локальний або неупорядкований характер. Таким чином, цілком імовірна наявність у цементному в'язучому мономінеральних та полімінеральних зерен.

В багатьох випадках до складу портландцементу додають мінеральні наповнювачі, використання яких зумовлюється необхідністю спрямованого керування властивостями твердіючих або вже затверділих цементних композицій [7]. Введення наповнювача призводить до ще більшого ускладнення якісного вмісту компонентів у в'язучому. Частинки наповнювача можна представити як окремі мономінеральні зерна, котрі відрізняються від цементних часток своєю хімічною природою, а також питомою поверхнею та відсотковою кількістю у складі цементу.

Змішування цементного в'язучого з водою спричинює утворення термодинамічно несталі композиції, яка відноситься до висококонцентрованих грубодисперсних ліофобних систем з ліофільною поверхнею розподілу між твердою і твердою та твердою і рідкою фазами [8]. Формування структури цементної композиції починається з фізико-механічних та фізико-хімічних явищ взаємодії її дисперсних часток між собою та дисперсійним середовищем.

Зерна портландцементу та наповнювачів відзначаються масою, яка не дозволяє їм брати участь у броунівському русі. Тому частинки в'язучого можна розглядати як матеріальні об'єкти, сила ваги яких вимірна із прикладеними до них силами міжчасткових взаємодій. Висока концентрація дисперсної фази цементної композиції передбачає флуктуацію відстаней між частками цементу в об'ємі тужавіючої системи. Неоднорідність зерен в'язучого по якісним показникам та відстані, на якій вони знаходяться, зумовлює неврівноважений стан діючої на них системи сил міжчасткових взаємодій. Під впливом цих сил дисперсні частинки переміщуються одна відносно одної, еднаючись навколо своїх "структуроутворюючих" центрів та формуючи дискретні блоки.

Відомо, що механізми організації кластерних структур визначаються співвідношенням розмірів контактуючих часток та просторовим розміщенням останніх в твердіючій системі [9]. Слід припустити, що в не менш значній мірі умови взаємодії дисперсних частинок будуть залежати від їх мінералогічного складу.

На рис.1 представлені можливі схеми формування кластерів під час початкового структуроутворення цементної композиції з урахуванням якісних та кількісних особливостей її складових компонентів.

Основними чинниками впливу мінералогічних характеристик часток в'язучого на механізми організації структурних агрегатів є хімічна природа мономінеральних частинок твердіючої системи та кількісний вміст і характер розподілу індивідуальних клінкерних фаз, утворюючих полімінеральні цементні зерна. Імовірність виникнення дискретних блоків тієї чи іншої будови також залежить від розташування дисперсних частинок відмінних якісних параметрів одно відносно одної в об'ємі тужавіючого матеріалу.

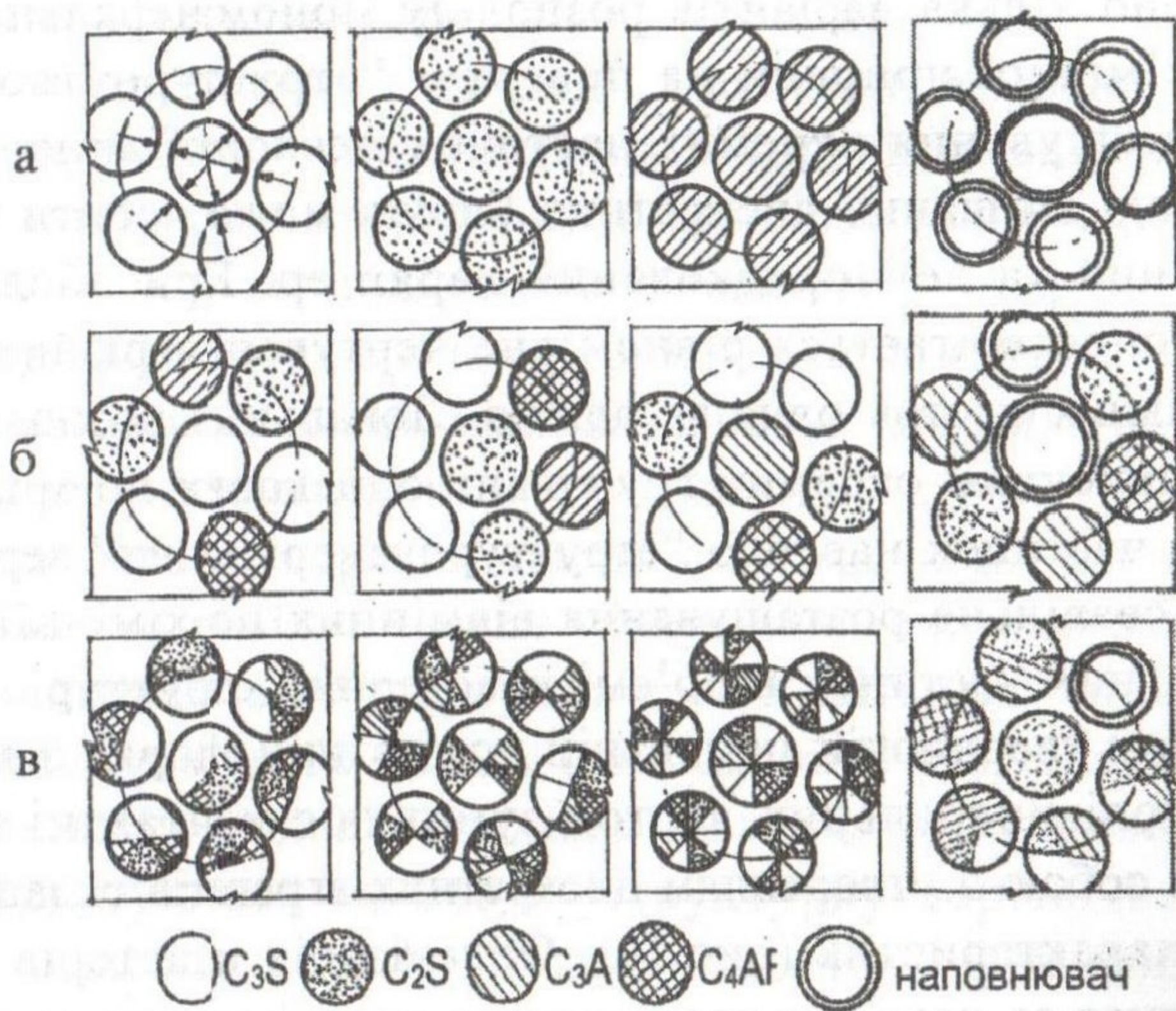


Рис. 1. Схеми міжчасткових взаємодій моно- (а, б) та полімінеральних (в) часток в'язучого

При структуроутворенні цементної композиції можливо формування кластерних структур в результаті взаємодії мономінеральних

часток в'язучого однакового хімічного виду між собою (рис.1а). В умовах подібності мінералогічного складу контактуючих частинок організація кластерів здійснюється внаслідок невідповідності дисперсних елементів по розмірам та міжчасткової відстані за рахунок переміщення окремих часточок до зерен більшого розміру або тих часток, що знаходяться на меншій відстані від них. Структурні агрегати на основі схожих по мінералогічним характеристикам цементних частинок відзначаються однорідністю свого хімічного складу.

Взаємодія мономінеральних часток в'язучого різної мінералогічної природи одна з одною призводить до утворення змішаних кластерних структур (рис.1б). При цьому дисперсні зерна можуть одночасно контактувати як з себе подібними по складу часточками, так і з частками іншого хімічного виду. "Структуроутворюючими" центрами в даному випадку будуть виступати ті частинки з мономінеральних зерен, які відзначаються більш високою у певний момент часу поверхневою активністю по відношенню до решти часток та рідкої фази. Імовірно кілька варіантів розподілу мономінеральних частинок різної хімічної природи на поверхні "структуроутворюючих" центрів. Розташування окремих часточок несхожої мінералогічної якості у складі змішаних дискретних блоків може носити послідовний, локальний та неупорядкований характер. При послідовному розміщенні спостерігається рівномірне чергування різних по виду мономінеральних часток одна за одною. Локальний розподіл відзначається виникненням окремих групувань однакових по мінералогічному складу частинок навколо "структуроутворюючих" зерен. Можливо також свавільне розташування відмінних по хімічній природі мономінеральних частинок в об'ємі кластерних структур.

Наявність у твердіючій цементній композиції, поряд з мономінеральними, полімінеральних часток зумовлює контактні взаємодії останніх між собою з утворенням дискретних агрегатів складних мінералогічних характеристик (рис.1в). Організація кластерів може також відбуватися за рахунок переміщення полімінеральних зерен в'язучого до мономінеральних та навпаки.

Формування і структура дискретних блоків, до складу яких входять полімінеральні частинки портландцементу, визначаються хімічним видом, кількістю та розподілом в об'ємі цементних зерен окремих фаз клінкеру та просторовим орієнтуванням контактуючих часток ділянками поверхні однакової мінералогічної природи.

На рис.2 зображений імовірний механізм організації кластерних структур на основі полімінеральних частинок портландцементу.

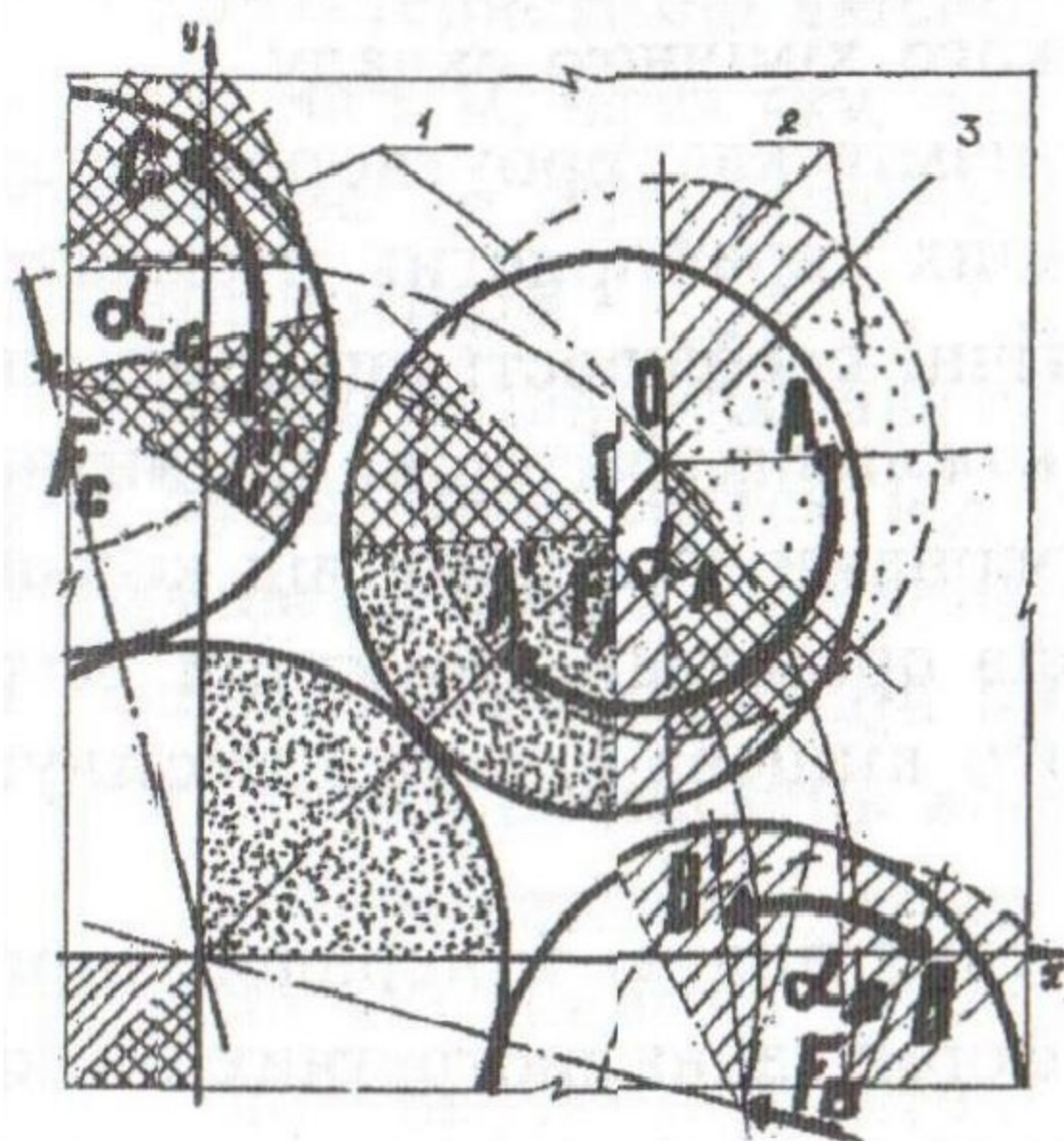


Рис.2. Механізм взаємодії полімінеральних цементних часток з їх просторовою орієнтацією.

У відповідності до літературних даних були прийняті наступні допущення. Полімінеральні зерна в'язучого 1 становлять собою різноманітні по мінералогічній природі, відсотковому вмісту та будові сукупності клінкерних мономінералів 2. Індивідуальні складові фази полімінеральних цементних часток взаємозв'язані через поверхні розподілу 3. В силу термодинамічної нерівноваги твердіючої цементної композиції між її дисперсними компонентами присутні сили міжчасткових взаємодій  $F$ , вплив яких забезпечує можливість зближення часточок портландцементу та їх групування у структурні агрегати.

У первісну мить утворення цементної композиції при замішуванні в'язучого водою вихідні частки мінеральної системи займають випадкове положення в об'ємі тужавіючого матеріалу відносно особливостей мінералогічного складу одна одної. В результаті сил міжчасткових взаємодій "рядові" частинки дисперсної фази твердіючої системи переміщуються до своїх "структуроутворюючих" центрів. У випадку з'єднання полімінеральних часточок портландцементу між собою або мономінеральними зернами цей перехід супроводжується просторовим орієнтуванням контактуючих частинок, спричиненим їх прагненням зблизитися поверхневими зонами тотожного мономінерального виду. Орієнтація полімінеральної частки відносно "структуроутворюючого" центру відбувається на величину кута  $\alpha$ , яка визначається відстанню між клінкерними фазами відповідної мінералогічної природи взаємодіючих цементних зерен. Орієнтування пол-

імінеральних частинок здійснюється не тільки по відношенню до їх “структуроутворюючих” центрів. Суміжні “рядові” частки під час розподілу по дискретним блокам також намагаються повернутися одна до одної ділянками поверхні схожого хімічного складу.

Проведений аналіз можливих механізмів кластероутворення цементної композиції відповідно до якісних характеристик її складових компонентів показує, що мінералогічні особливості вихідних часток тужавіючої системи належать до важливих факторів, які визначають умови первісних взаємодій між зернами в'язучого, від котрих залежить протікання подальших процесів організації структури твердіючого матеріалу та, як наслідок, його кінцева будова і експлуатаційні показники якості.

Для експериментального підтвердження впливу мінералогічного складу часток в'язучого на механізми формування дискретних блоків були виконані дослідження по виявленню взаємозв'язку між початковими структурними перетвореннями твердіючих композицій та складовою природою їх вихідних компонентів.

Оцінити змінення явищ внутрішньої самоорганізації тужавіючих систем при зміні мінералогічного складу їх дисперсних зерен можна через кількісні значення інтегральних об'ємних деформацій матеріалів, що формуються.

Відомо, що супровідним результатом фізико-хімічних та фізико-механічних процесів утворення структури в'язучих композицій є безперервні змінення питомих об'ємів як первісних часток твердіючої системи та виникаючих продуктів гідратації, так і дискретних агрегатів на їх основі чи цілих фаз, складаючих матеріал [10]. Виходячи з цього, припустимо представляти локальні об'ємні деформації тужавіючих композицій посереднім відображенням технологічних метаморфоз, що відбуваються під час твердіння мінеральних систем. Кількісно визначити об'ємні змінення окремих складових частин твердіючих матеріалів не можливо в наслідок їх індивідуального проявлення. Тому аналізувати якісні структурні зміни в'язучих систем в процесі початкового тужавіння доцільно по показникам інтегральних  $\Delta V$ . Величина змінення загального об'єму твердіючих композицій визначається локальними об'ємними деформаціями останніх. При цьому необхідно зважати на те, що в силу властивого для поліструктурних матеріалів порушення правила адитивності між об'ємними зміненнями індивідуальних складових різного масштабного рівня

багатокомпонентної системи та її самої, як єдиного цілого, інтегральні  $\Delta V$  лише частково враховують локальні об'ємні деформації тужавіючих композицій. Таким чином, інтегральні об'ємні змінення є певною характеристикою якісного перетворення первісної будови твердіючих систем, через яку можна виявити вплив хімічної природи вихідних часток в'яжучого на процеси структуроутворення мінеральних композицій.

З метою визначення залежності первинних умов формування структури тужавіючих систем від мінералогічних особливостей складових компонентів була поставлена задача аналізу змін кількісних значень  $\Delta V$  твердіючих композицій при зміні їх вихідного складу.

Об'єктами досліджень виступили:

- 1 – мономінеральна композиція на основі  $C_2S$ ;
- 2 – двокомпонентна система  $C_2S+C_3A$ ;
- 3 – чотирьохкомпонентна система  $C_3S+C_2S+C_3A+C_4AF$   
(відсоткове співвідношення мономінералів дорівнює: 45%, 30%, 10% та 15%, відповідно);
- 4 – цементна композиція;
- 5 – цементна композиція, до складу якої входить кварцовий наповнювач у кількості 30% та питомою поверхнею рівною  $S_{уд}$  часток портландцементу.

Кількісні показники об'ємних деформацій визначали використовуючи спеціальні датчики, здатні сприймати змінення зовнішнього об'єму твердіючих матеріалів [11]. Значення інтегральних  $\Delta V$  знімали протягом 60 хвилин та виражали у відсотках. Результати досліджень представлені на рис.3.

Отримані експериментальні дані показують, що залежно від зміни якісного складу в'яжучого змінюється величина об'ємних деформацій тужавіючих композицій, що свідчить про наявність взаємозв'язку між мінералогічними характеристиками первісних складових часток мінеральної системи та процесами формування її структури під час початкового твердіння.

Мономінеральна композиція, що складається з часток індивідуального клінкерного мінералу  $C_2S$ , відзначається об'ємними зміненнями, загальний показник яких через 1 годину з моменту замішування в'яжучого водою дорівнює 0,4%. Введення у склад дисперсної системи мономінеральних зерен іншої хімічної природи, у даному випадку частинок мінералу  $C_3A$ , призводить до зміни  $\Delta V$  тужавіючої

композиції, зокрема у 5,7 разів. Наявність у твердіючій системі часток чотирьох різних мінералогічних видів зумовлює змінення кількісних значень об'ємних деформацій тужвіючого матеріалу, в 2,7 разів у порівнянні з в'язучою композицією на основі  $C_2S$  та у 15,4 рази порівняно з двокомпонентною системою  $C_2S+C_3A$ . Нерозмірною до цих даних є також величина  $\Delta V$  цементної композиції, утвореної з сукупності відмінних по якісним характеристикам та будові моно-мінеральних та полімінеральних часточок (на 26%, 50% та у 11,4 рази, відповідно). При введенні кварцового наповнювача у склад портландцементу, частки якого відрізняються від інших зерен в'язучого мінералогічними параметрами та кількісним вмістом у об'ємі твердіючого матеріалу, спостерігається зміна показників об'ємних деформацій цементної композиції у 4 рази.

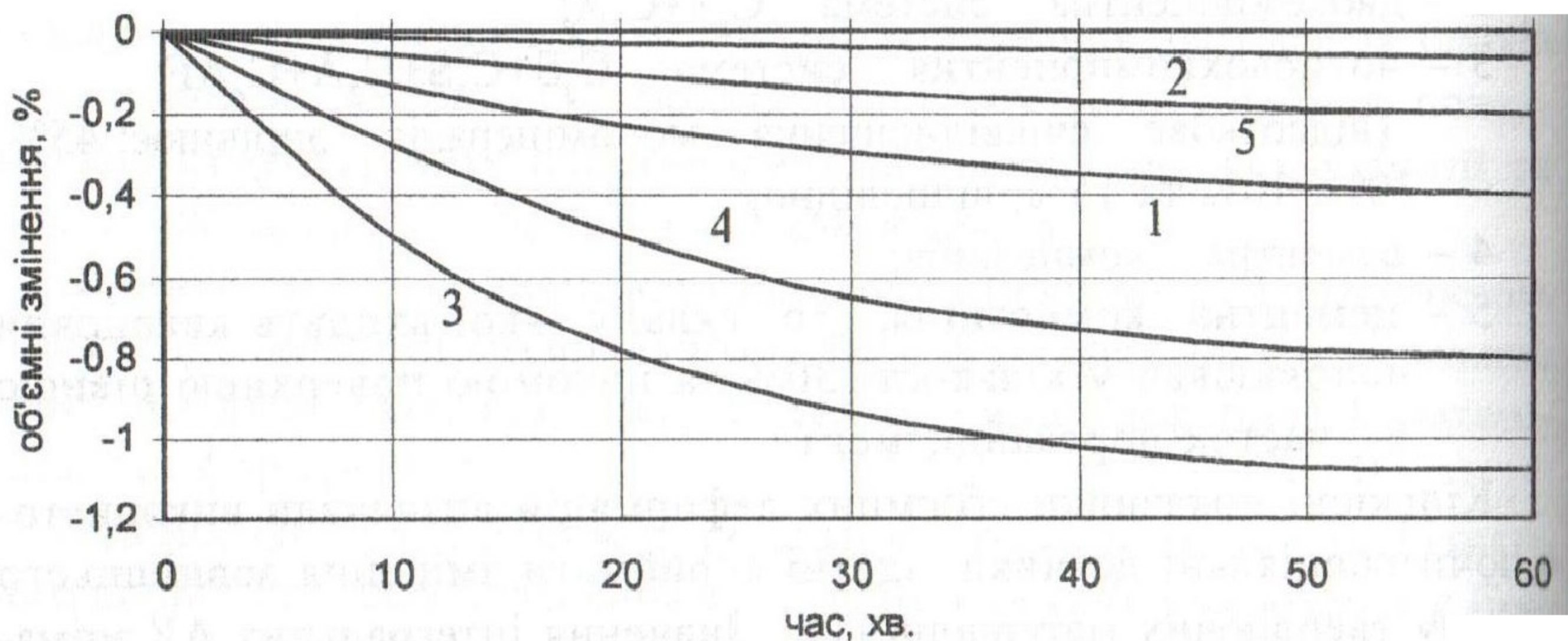


Рис.3. Вплив вихідного складу на об'ємні змінення твердіючих в'язучих.  
 1 –  $C_2S$ ; 2 –  $C_2S+C_3A$ ; 3 –  $C_3S+C_2S+C_3A+C_4AF$ ;  
 4 – цемент; 5 – цемент + наповнювач

Приведені результати дозволяють стверджувати, що умови протікання процесів початкового структуроутворення в'язучих систем значною мірою визначаються хімічними особливостями їх вихідних складових компонентів. Невідповідність у кількісних значеннях об'ємних деформацій тужавіючих матеріалів різних первісних складів свідчить про відмінність механізмів формування структури дисперсних композицій при зміні мінералогічної природи первинних часток твердіючих систем.

Таким чином, змінюючи якісний вміст зерен у в'язучому можна керувати явищами внутрішньої самоорганізації мінеральних ком-



позицій, спадково впливаючи на їх остаточну будову та експлуатаційні властивості.

Основаючись на припущенні, що об'ємні деформації є певним відбитком процесів структуроутворення тужавіючих систем, була розрахована кореляційна залежність між значеннями початкових  $\Delta V$  і кінцевими показниками якості (тріщиностійкістю та міцністю при стиску і розтягу при вигині) цементних композицій, які відрізнялися по кількості та питомої поверхні кварцового наповнювача, а також відсотковому вмісту двоводного гіпсу. Результати експериментальних досліджень показують, що зниження об'ємних деформацій в'язучої системи в процесі твердіння в багатьох випадках призводить до збільшення в'язкості руйнування та міцнісних характеристик цементного каменю. Це підтверджується коефіцієнтами кореляції, які для значень тріщиностійкості склали 0,85, для міцності при стиску та вигині – 0,77, відповідно. Одержані залежності виявляють можливість передбачення експлуатаційної надійності твердіючих матеріалів через кількісну величину їх об'ємних деформацій.

Аналіз приведених в даній роботі імовірних схем початкової організації кластерних структур тужавіючої цементної композиції з урахуванням мінералогічних особливостей її первинних часток та експериментальних результатів по визначенню залежностей між вихідним складом, об'ємними зміненнями і фізико-механічними властивостями мінеральних систем дозволяють зробити висновок, що первісні умови формування структури твердіючих композицій визначаються якісною природою та кількістю різних по своїм хімічним параметрам і будові складових компонентів у в'язучому. Це дає змогу направлено регулювання явищами структуроутворення тужавіючих систем шляхом зміни їх первинного складу. Змінення вмісту вихідних часток в мінеральній композиції впливає на процеси внутрішньої самоорганізації твердіючих систем, що, у свою чергу, позначається на кінцевих показниках якості готового матеріалу. Показаний взаємозв'язок між початковими інтегральними  $\Delta V$  та фізико-механічними характеристиками і тріщиностійкістю цементного каменю виявляє можливість прогнозування остаточних властивостей тужавіючих композицій по значенням їх об'ємних деформацій з метою отримання будівельних матеріалів з підвищеною експлуатаційною надійністю.

## Литература

1. Рояк С. М., Рояк Г. С. Специальные цементы. – М.: Стройиздат, 1983. – 279 с.
2. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с.
3. Пащенко О. О., Сербин В. П., Старчевська О. О. В'яжучі матеріали. – К.: Вища шк., 1995. – 416 с.
4. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
5. Ходаков Г. С. Тонкое измельчение строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1972. – 239 с.
6. Теория цемента / Под ред. Пащенко А. А. – К.: Будівельник, 1991. – 123 с.
7. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Л. И. Дворкин, В. И. Соломатов, В. Н. Выровой, С. М. Чудновский; Под ред. Л. И. Дворкина. – К.: Будівельник, 1991. – 136 с.
8. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / В. И. Соломатов, В. Н. Выровой, В. С. Дорофеев, А. В. Сиренко. – К.: Будівельник, 1991. – 144 с.
9. Соломатов В. И., Бобрышев А. Н., Выровой В. Н. Топологические физико-механические аспекты полиструктурной теории бетонов // Технологическая механика бетона. – Рига: РПИ, 1988. – С.158–171.
10. Ахвердов И. Н. Основы физики бетона. – М.: Стройиздат, 1981, – 464 с.
11. Коробко О. А. Влияние состава на начальные объемные деформации твердеющего цемента // Вісник ОДАБА: зб. наук. пр. – Одеса: ВМК "МІСТО МАЙСТРІВ", 2000. – С. 100–103.