

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И СОДЕРЖАНИЯ МИКРОНАПОЛНИТЕЛЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТНЫХ МАТРИЦ

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

Исследовано влияние механохимической активации на прочностные характеристики цементного камня. Рассмотрена возможность управления структурообразованием за счет ведения микронаполнителя оптимального количества и дисперсности.

Способы управления процессами структурообразования и механическими свойствами материалов, основанные на модифицировании дисперсных структур в начальных стадиях их развития, а также изменение свойств воды затворения под воздействием введённых малых добавок электролитов, коллоидных частичек, оптимальных механических, тепловых, магнитных и других факторов открывают новые пути синтеза прочности и других свойств материалов на основе минеральных вяжущих веществ. Прочность структур твердения минеральных вяжущих определяется условиями формирования кристаллического сростка, который образуется вследствие выделяющихся из пересыщенного раствора продуктов гидратации безводных минералов [1, 2, 3]. При деформировании вяжущих систем изменяются условия течения процессов гидратации, что сказывается на количестве, дисперсности, морфологии, природе поверхности гидратных новообразований на частичках вяжущего вещества. Проведенный анализ работ [4, 5] в области механоактивации твёрдых материалов показывает, что не существует единого механизма, объясняющего инициирование механохимических реакций. Однако в последние годы элементарные физические процессы, происходящие в твёрдых веществах при интенсивных механических воздействиях, становятся всё более распространённым объектом экспериментальных и теоретических исследований. Значительный интерес учёных и специалистов промышленности вызывают механические методы активации химических реакций, о чём свидетельствуют множество статей, конференций и симпозиумов. По мнению многих исследователей [6, 7] приповерхностные слои, активированные механическим способом, обладают очень высокой химической активностью и сорбционной способностью, а также низким диффузионным сопротивлением.

В результате столкновения двух твёрдых тел в локальной зоне происходит выбивание ионов, разрушение трибоплазмы, повышение температуры, развитие пластических деформаций и зарождение микротрещин. Как следствие, совместные явления и процессы взаимодействия частиц при их столкновении приводят к аморфизации поверхности, поэтому повышается её реакционная способность. Установить причинную связь механохимической активации (МА), количества и дисперсности кварцевого микронаполнителя, как твёрдого компонента, на изменение прочности при сжатии и при растяжении на изгиб при твердении цементных материалов и было принято за основу настоящих исследований.

Для проведения исследований был использован бездобавочный портландцемент Одесского завода с $S_{уд}=300 \text{ м}^2/\text{кг}$, при содержании двуводного гипса 3% по массе. Вяжущая суспензия с $V/B=0,25$ и разжижителя С-3 в количестве 1% от массы вяжущего готовилась в скоростном трибосмесителе-активаторе со скоростью вращения ротора $v=2800 \text{ об/мин}$, в условиях интенсивных гидродинамических воздействий. Песок с удельной поверхностью $x_2=300\pm 200 \text{ м}^2/\text{кг}$ добавлялся в количестве $x_1=30\pm 24\%$ от массы вяжущего. Время смешивания в трибосмесителе выбиралось одинаковым и равнялось 3 мин. В то же время, на аналогичных составах готовилась суспензия вяжущего при традиционной технологии смешивания (ТТ).

В процессе реализации эксперимента были получены математические модели, позволяющие на высоком уровне интерпретировать полученные результаты.

Анализ результатов показал, что прочностные показатели материалов, приготовленных по сравниваемым

технологиям, зависят от содержания наполнителя в цементном вяжущем, рис.1. Однако при активации практически пропорциональная зависимость прочности от количества введённого микронаполнителя свидетельствует о

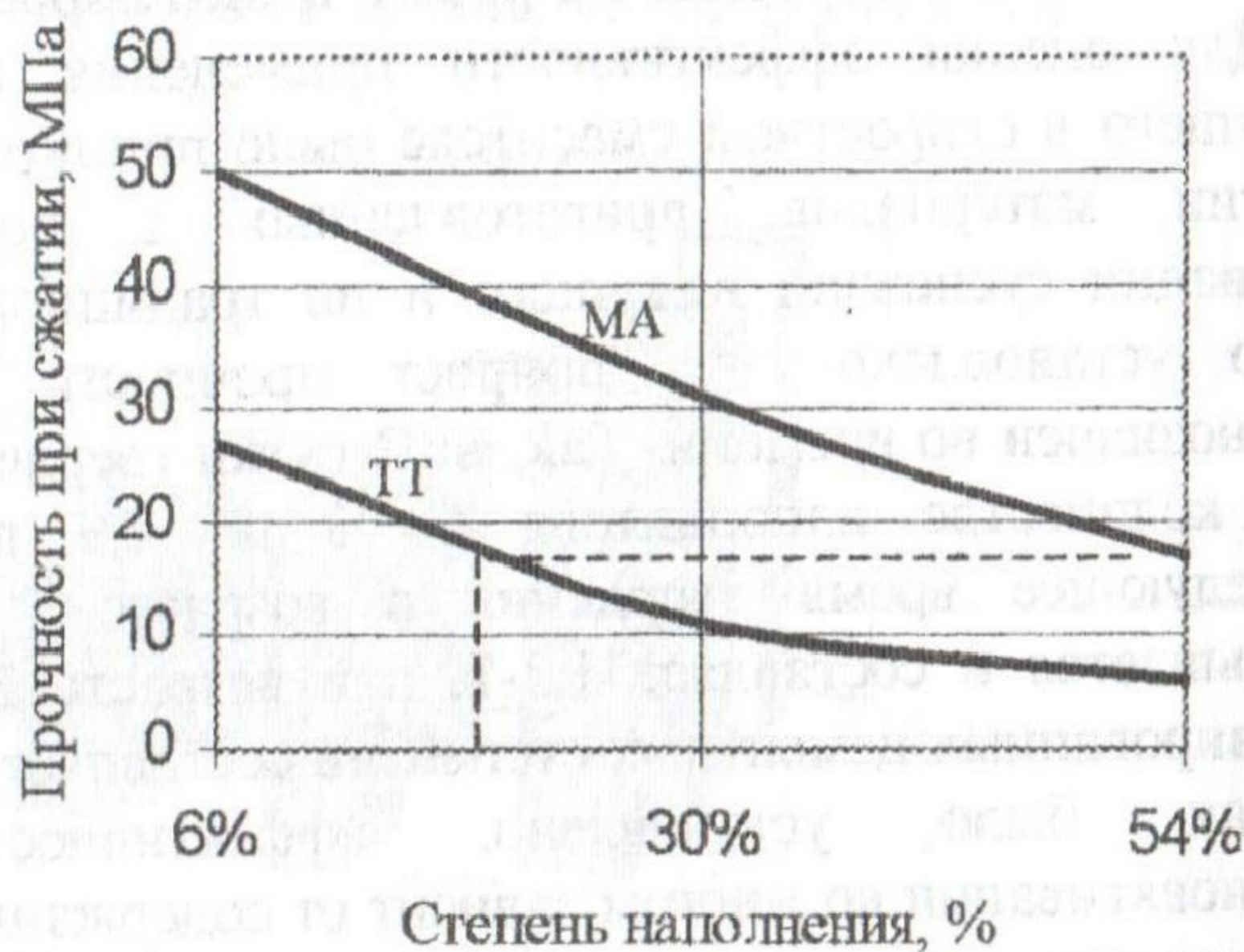


Рис.1. Влияние количества микронаполнителя на $R_{сж}$ материала на 1-е

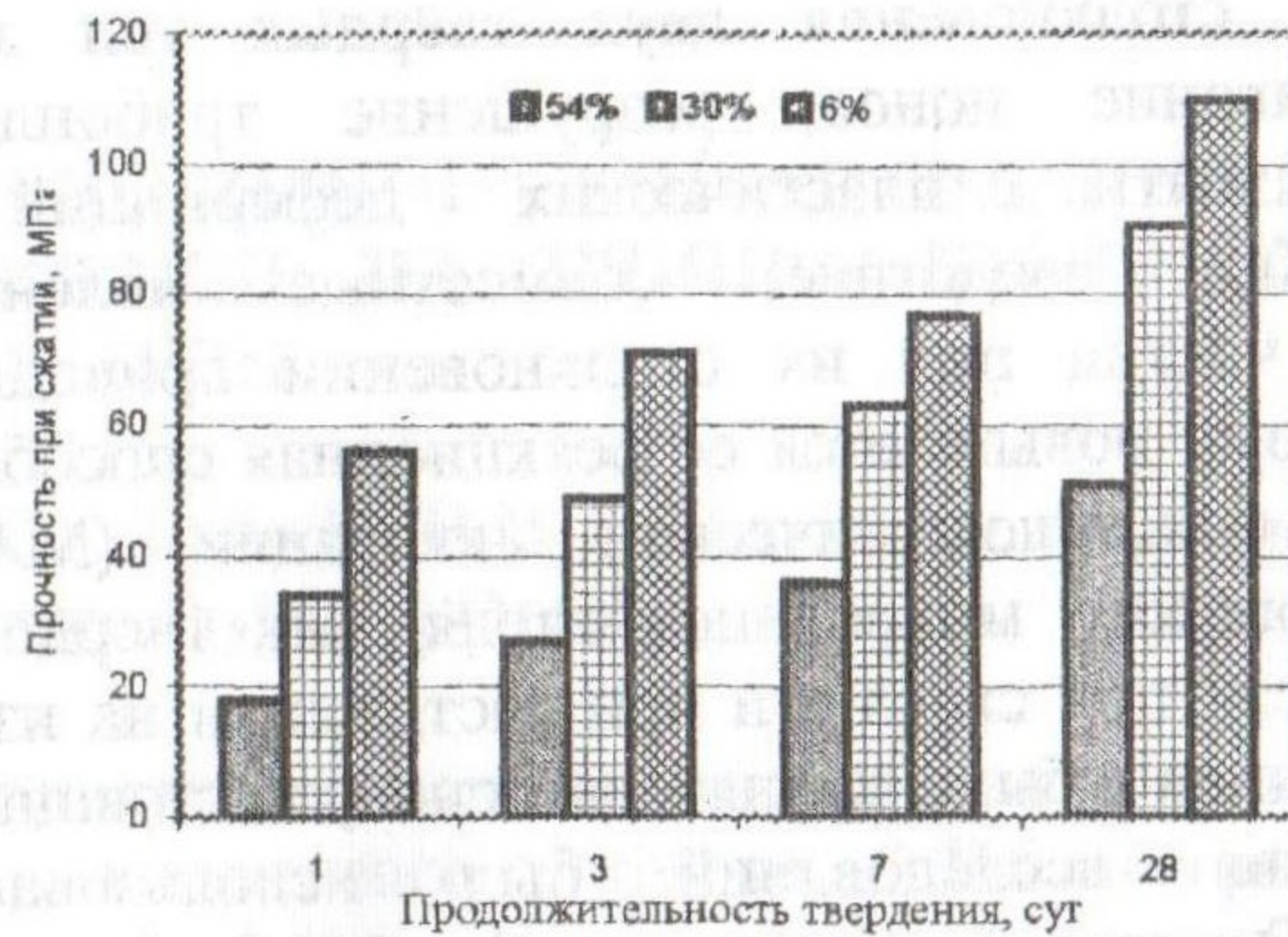


Рис.2. Влияние на прочность цементного камня количества микронаполнителя

том, что механохимические способы активации позволяет более полно раскрыть потенциальные возможности цемента – как вяжущего вещества. Так, если при традиционной технологии введение инертного кварцевого наполнителя с 6% до 30% снижает прочность затвердевших цементных суспензий в 2,4 раза, то при аналогичном введении его во время механохимической активации прочность снижается в 1,6 раза. Дальнейшее же увеличение количества наполнителя с 30% до 54% снижает прочность при традиционной технологии в 2 раза, а в активированной смеси – в 1,7 раза.

Для оценки эффективности применения предварительной активации вяжущего в скоростном смесителе было принято отношение прочностей при сжатии материалов, приготовленных с помощью механохимической активации суспензий вяжущего и по традиционной технологии $R_{сж}^{ма}/R_{сж}^{тг}$. Было установлено, что прирост прочности в исследуемом интервале неоднозначен во времени. Так, на 1 сутки твердения он повышается с 1,6-1,7 при количестве наполнителя 6 % до 2,9 при наполнении 54 %. В последующее время твердения в возрасте 3 суток прирост прочности уменьшается и составляет 1,3-2, а в возрасте 28 суток прирост прочности активированных цементных суспензий составляет уже 6-80 %.

Как было установлено, эффективность применения метода механоактивации во многом зависит от содержания наполнителя в материале. Установлено, что содержание наполнителя неоднозначно влияет на прирост прочности твердеющего материала. Для достижения максимальной эффективности использования предварительной активации оптимальное количество наполнителя на 1 сутки твердения составляет 40-50%. При дальнейшем твердении область оптимального количества сдвигается в сторону уменьшения его содержания и на 3, 28 сутки составляет 20-25%.

Также было установлен тот факт, что, изменяя количество наполнителя и его удельную поверхность, можно в широких пределах регулировать

прочность при сжатии материала, рис. 2. При этом максимальным $R_{сж}$ на 28-е сутки твердения характеризуются композиты с микронаполнителем с $S_{уд}=500\text{м}^2/\text{кг}$, рис.3.

Как видно из рис. 1, для достижения аналогичной прочности при сжатии материала при механохимическом способе активации при количестве микронаполнителя 54%, в смесь, приготовленную по традиционной технологии, возможно лишь ввести всего 20% микронаполнителя. Таким образом, использование механоактивации позволяет более чем в 2 раза экономить цемент, как наиболее дорогостоящий компонент вяжущего по сравнению с традиционной технологией.

В свою очередь поведение материалов по прочности на растяжение при изгибе имеет неадекватный характер с $R_{сж}$, как во времени, так и от количества введённого микронаполнителя. Так, на 1 сутки твердения $R_{изг}$ материалов, приготовленных при помощи механоактивации, превышает прочность материалов, приготовленных по традиционной технологии в 1,5-4 раза при удельной поверхности микронаполнителя $100\text{ м}^2/\text{кг}$, рис.4.

При 6% наполнения прочность при растяжении на изгиб материалов, приготовленных по обычной технологии, превышает $R_{изг}$ материалов, приготовленных при помощи механоактивации.

При увеличении же количества микронаполнителя с 6% до 30% $R_{изг}$ материалов, приготовленных при помощи механохимической активации, в 1,3 раза больше, чем $R_{изг}$ материалов по традиционной технологии.

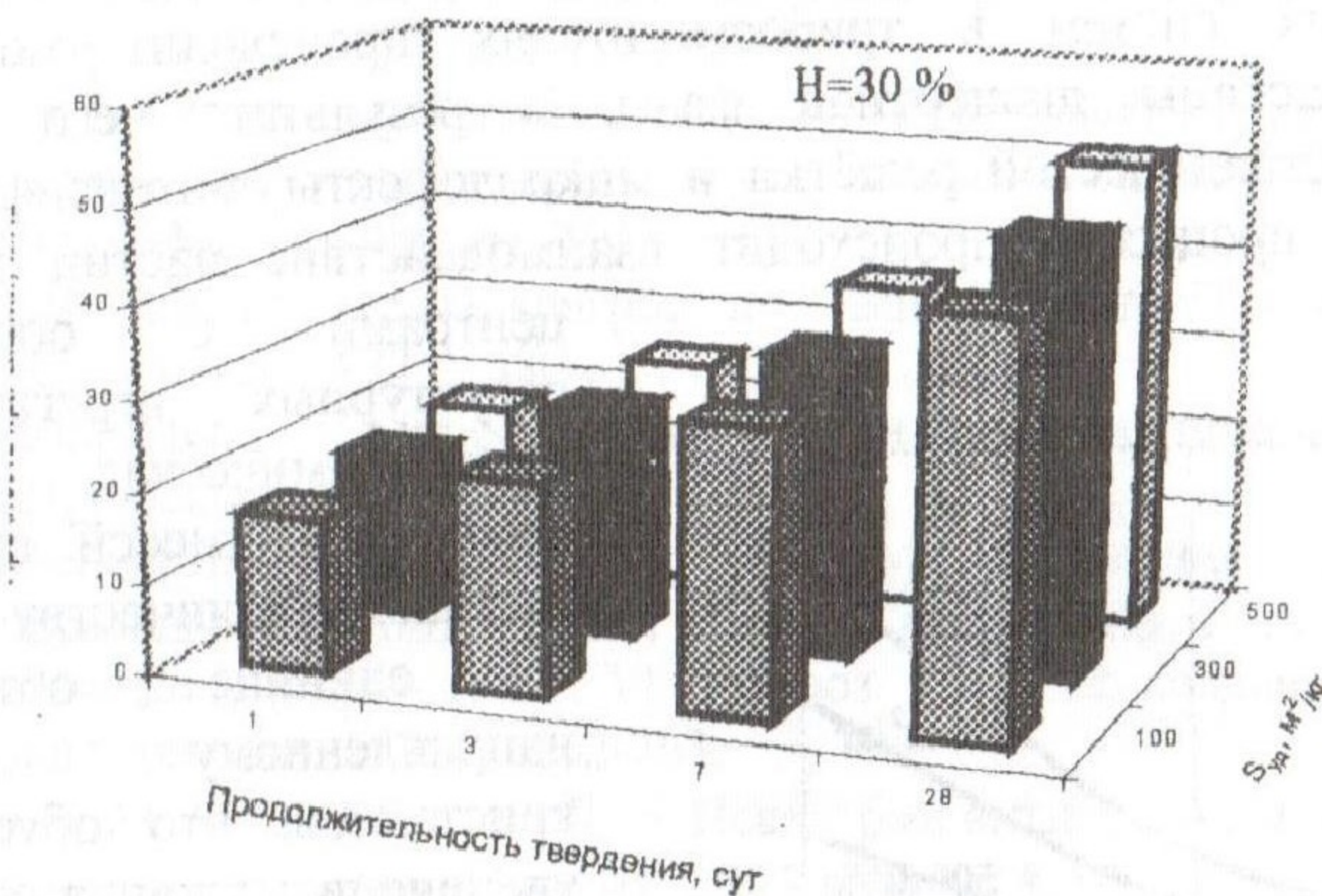


Рис.3. Влияние удельной поверхности микронаполнителя на $R_{сж}$ цементного камня при МА

Дальнейшее увеличение количества молотого кварцевого песка от 30% до 54% приводит к тому, что $R_{изг}^{ма}/R_{изг}^{тт}=K=3,2$, т.е. $\Delta K=1,8$. Это указывает на то, что введение большего количества наполнителя активированных составов вызывает большую поверхностную активность зёрен цемента за счёт создания микронаполнителем фронта механических воздействий. Необходимо отметить, что чем удельная поверхность ниже, то тем больше отношение $R_{изг}^{ма}/R_{изг}^{тт}$, рис. 4. При последующем твердении на 28 суток прочности при растяжении на изгиб материалов, приготовленных по сравниваемым технологиям, практически выравниваются и разница между ними уже составляет 10-30%.

Полученные данные объясняются природой начальных деструкций и эффектами механохимических воздействий, когда осуществляется возможность дополнительно сообщить энергию системе, активирующую процесс проникновения одних структурных агрегатов в пространство между другими более громоздкими элементами структуры с образованием максимально компактной дисперсной структуры, потому как на начальных стадиях структурообразования возникает большая вероятность удаления образований новой фазы в объём дисперсионной среды за счёт соударения контактирующих частиц и гидродинамических эффектов. При этом вероятность образования критической концентрации зародышеобразования уменьшается, что и приводит к углублению процессов гидратации. Проведенный анализ показал, что в период механической активации грубодисперсных систем в трибосмесителях происходит модификация поверхности частицы дисперсной фазы, в результате чего возникают искажения кристаллической решётки и микродефекты, интенсифицируются диффузионные процессы, происходит взаимодействие частиц активными



Рис. 4

центрами с образованием структурных агрегатов. Т.е. механохимическая активация цементных смесей приводит к большему количеству контактов в единице объёма и направленному росту кристаллов, что обуславливает увеличение площади контактов [8]. Можно отметить, что в результате механохимической активации уменьшаются в дальнейшем внутренние напряжения, повышается темп роста прочности и её величины

также на более поздних периодах твердения, а это является причиной улучшения свойств затвердевшего материала.

Проведенные исследования показали, что при изменении количества наполнителя, входящего в цементные составы, а также способов обработки смесей получают различные прочностные характеристики при сжатии и прочностные характеристики при растяжении на изгиб композитов, полученных в процессе твердения исследуемых смесей, т.е. повышение химической активности механоактивированных цементных композиций вызывает повышение их прочностных характеристик. Реализовать потенциальные возможности проявления трибозффектов можно без изменения площади поверхности частиц. При таком режиме обработки механохимическая активация вяжущих ведёт к изменению периодов формирования структуры, ускоряет набор прочностных характеристик затвердевших композиций, улучшает механические характеристики полученных растворов и бетонов. Применение наполнителя в сочетании с методами механоактивации приводит к экономии цемента, а также к снижению себестоимости готовых строительных изделий.

Литература.

1. Бернал Дж. Структуры продуктов гидратации цемента. – В кн.: Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностр. лит., 1956, с. 78-101.
2. Калоусек Г. Л. Процессы гидратации на ранних стадиях твердения цемента. В кн.: шестой междунар. конгр. по химии цемента (Москва, сент. 1974 г.). М.: Стройиздат, 1976, т. 2, кн. 2, с. 65-81.
3. Ли Ф. М. Химия цемента и бетона. – М.: Госстройиздат, 1961. – 645 с.
4. Четвёртый международный конгресс по химии цемента (Вашингтон, окт. 1960 г.) – М.: Стройиздат, 1964. – 598 с.
5. Пятый международный конгресс по химии цемента (Токио, окт. 1968 г.) – М.: Стройиздат, 1973. – 480 с.
6. Малинин Ю. С. К вопросу о гидратации и твердении портландцемента. – М.: Госстройиздат, 1964. – 27 с.
7. Особенности направленного структурообразования при твердении минеральных вяжущих систем / И. Г. Гранковский, Г. А. Пасечник, А. И. Овчинникова и др. – В кн.: VI Всесоюз. Конф. по коллоид. Химии. Минск: Наука и техника, 1976, с. 262-263.
8. Сычёв М. М., Сватовская Л. Б. Некоторые аспекты химической активации цементов и бетонов. Цемент, 1979, №4, с. 8-10.