

УДК 666.97

**ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ВПЛИВ МІНЕРАЛЬНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ (КБМ)**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ (КСМ)**

**PHYSICAL AND CHEMICAL EFFECT OF MINERAL FILLERS COMPOSITE BUILDING MATERIALS STRUCTURE (CBM)**

**Дворкін Л.Й. д.т.н., проф., Дворкін О.Л. д.т.н., проф.** (Національний університет водного господарства та природокористування)

**Дворкин Л.И. д.т.н., проф., Дворкин О.Л. д.т.н., проф.** (Национальный университет водного хозяйства и природопользования)

**Dvorkin L.I., doctor of tech. sc., prof., Dvorkin O.L., doctor of tech. sc., prof.** (National University of Water Management and Nature Resources Use)

В статті на мікро-, мезо- та макропівнях структуроутворення з позицій фундаментальних уявлень фізико-хімії дисперсних систем проаналізовано вплив термодинамічних характеристик концентрації та дисперсності мінеральних наповнювачів на міцнісні параметри композиційних будівельних матеріалів. Наведено розрахункові залежності, які дозволяють оцінити можливий вплив наповнювачів залежно від їх фізико-хімічних параметрів та складу композиційних матеріалів.

В статье на микро-, мезо- и макроуровнях структурообразования с позиций фундаментальных представлений физико-химии дисперсных систем проанализировано влияние термодинамических характеристик концентрации и дисперсности минеральных наполнителей на прочностные параметры композиционных строительных материалов. Приведены расчетные зависимости, которые позволяют оценить возможное влияние наполнителей в зависимости от их физико-химических параметров и состава композиционных материалов.

In the paper effect of thermodynamic characteristics of concentration and specific surface of mineral fillers on micro-, meso- and macrolevels of structure formation from view of physics-chemistry basics on strength parameters is represented. The calculated equations that allow estimate the

**possible influence of fillers, depending on their physical - chemical parameters and composition of composite materials are given.**

**Формування структури** цементних КБМ – процес достатньо складний. Це результат сумісного протікання гідрато- і структуроутворення в цементному тісті бетонної та розчинової суміші, послідовний перехід від коагуляційної структури до утворення просторового кристалічного каркасу. Для підвищення міцності структури наповнених цементних КБМ на кінцевій стадії її формування необхідно досягнути оптимальної концентрації дисперсної фази, а за умови певної дисперсності частинок – також граничної упаковки і ущільнення системи [1, 2].

При замішуванні наповнених сумішей водою частинки наповнювача і цементу в просторовій структурній сітці фіксуються за допомогою коагуляційних контактів. Для структур глобулярного типу міцність контактів  $R$  залежить від ряду факторів:

$$R = vf(F_p; \varphi; S_{\text{уд}}^2), \quad (1)$$

де  $V$  – постійна хімічної взаємодії;  $F_p$  – результативна сила взаємодії між частинками;  $\varphi$  – ступінь наповнення;  $S_{\text{пит}}^2$  – питома поверхня частинок, що беруть участь у взаємодії.

Міцність наповненої цементної системи – результат синтезу процесів хімічної, фізико-хімічної, фізико-механічної взаємодії, в яких наповнювач приймає найактивнішу участь.

Традиційно в цементних композиційних матеріалах виділяють три рівня: мікро-, мезо-, і макрорівень.

**Мікрорівень характеризується** молекулярною взаємодією продуктів гідратації цементу з наповнювачем. Важливою особливістю цього процесу є активна участь наповнювача в хімічних реакціях. Хімічно активні наповнювачі зміщують направленість реакції в бік інтенсивного виділення продуктів гідратації, зв'язуючи останні в нерозчинні сполуки. Так, кремнеземисті наповнювачі, вступаючи у взаємодію з гідроксидом кальцію  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , утворюють низькоосновні гідросилікати. Карбонати кальцію і магнію взаємодіють з алюмінатними клінкерними мінералами, утворюючи комплекси сполуки типу  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Виявлена також можливість обмінних реакцій між карбонатними наповнювачами та гідросилікатами кальцію.

Досягнення максимально можливої дисперсності наповнювачів зазвичай позитивно позначається на його якості як компонента КБМ. Відома, наприклад, унікальна хімічна активність мікрокремнезему – відходів виробництва феросиліцію, яка пояснюється їх надзвичайно високою дисперсністю – більше 2 тис.  $\text{м}^2/\text{кг}$ .

Характеризуючись високою питомою поверхнею, наповнювачі, поряд з прямою хімічною взаємодією, впливають на фізико-хімічні процеси біля поверхні розділу фаз. Так, в міру утворення конденсаційно-кристалізаційної структури відбувається формування епітаксильних контактів між клеючою масою і зернами наповнювача.

У відповідності з теорією Гіббса-Фольмера, енергія утворення зародків кристалів значно зменшується при наявності центрів кристалізації, якими можуть служити частинки наповнювача. Вірогідність довільного утворення зародків кристалів  $b_k$  може бути виражена рівнянням [3]:

$$b_k = e^{\frac{-\Delta W}{KT}}, \quad (2)$$

в якому

$$\Delta W = -\frac{3}{4}\pi r^3(Q\Delta T/T) + 4\pi r^2\sigma_{T,P}, \quad (3)$$

де  $\Delta W$  – зміна вільної поверхневої енергії між твердою і рідкою фазами;  $r$  – радіус частинок, що беруть участь у формуванні кристалу;  $K$  – стала Больцмана;  $T$  – температура;  $Q$  – прихована теплота кристалізації;  $\Delta T$  – різниця температур при переохолодженні;  $\sigma_{T,P}$  – поверхневий натяг на межі «кристал-рідка фаза»;  $t$  – час.

Зменшуючи  $\Delta W$  за рахунок енергії поверхневого розділу, наповнювач суттєво прискорює кристалізацію новоутворень. З рівняння (3) випливає, що в умовах тепловологісної обробки, цементні системи, що містять активні наповнювачі, дають більший ефект, ніж при твердненні в нормальних умовах.

Крім того, зменшуючи диспертуванням радіус зерен наповнювача і поверхневий натяг на межі «кристал-рідка фаза» за рахунок електролітів та інших прискорювачів тверднення, можна значно підвищити імовірність зародження нової фази. З ростом кристалів новоутворень відбувається наповнення мікропор цементного гелю. В результаті при оптимальній концентрації і дисперсності наповнювача утворюється дрібнозерниста структура [4], що сприятливо відображається на технічних властивостях штучного каменю.

Поряд з конструктивним, можливий і деструктивний вплив наповнювача. У випадку, якщо параметри наповнення виходять за межі оптимуму, у всьому об'ємі цементного каменю або на окремих його ділянках виникають [5] розтягуючі напруження:

$$\Delta R_T = 0,5\alpha\Delta hR_m / (\epsilon_m L), \quad (4)$$

де  $\alpha$  – ступінь гідратації тверднучої ділянки в'язучого;  $\Delta h$  – товщина шару з декількох молекул, що вклинюються в зазор між кристалами і беруть участь у добудові кристалу,  $R_T$  – міцність вільного кристалу;  $\epsilon_T$  – відносна деформація;  $L$  – розмір кристалу.

Таким чином, при надлишкові наповнювача з високою дисперсністю зерен виникають ділянки самонапруження, що при рості кристалів може призвести до утворення тріщин та інших порушень однорідності мікроструктури. Для зняття таких деструктивних напружень необхідне включення до складу наповнювача частинок більш крупних розмірів, при яких можливе утворення епітаксимальних контактів, оснований на силах електростатичного тяжіння і механічного защемлення.

**Мезорівень характеризується** фізичною взаємодією частинок наповнювача як між собою, так із частинками гідратуючого цементу. В гідратаційних системах на фізичній взаємодії частинок суттєво позначаються "стиснені" умови [6], які відрізняються різким збільшенням об'ємної концентрації твердої фази з переводом частини об'ємної води у плівкову. Створення таких умов дозволяє технологічно обґрунтовано знизити водовміст бетонних та розчинових сумішей.

Маючи розмір на один-три порядки більше нижньої межі колоїдної дисперсності, частинки наповнювача фіксуються в просторовій сітці силами коагуляційних контактів. При достатньо тонкому прошарку дисперсійного середовища вони взаємодіють один з одним.

Сили зчеплення частинок:

$$F_3 = \frac{2}{3} \pi B r / H^3, \quad (5)$$

де  $B$  – постійна молекулярної взаємодії;  $H$  – відстань між частинками.

Однак їх зближенню протидіє поверхневий натяг цементного тіста  $F_{ц.т.}$ , пропорційний градієнту поверхневого натягу і радіусу частинок в'язучого  $r_{ц.}$ :

$$F_{ц.т} = \pi r_{ц.} (2\sigma_{т.ж.} - \sigma_{т.в.}), \quad (6)$$

де  $\sigma_{т.ж.}$ ,  $\sigma_{т.в.}$  – поверхневий натяг на межі твердого тіла з дисперсним середовищем і вакуумом відповідно.

**Особливістю колоїдних розчинів** є те, що вони мають порівняно низьку кінетичну і агрегативну стійкість. Агрегативна нестійкість пов'язана з хімічними перетвореннями у цементному середовищі при переході до конденсаційно-кристалізаційної структури і втраті пластичності. Під кінетичною стійкістю [7] розуміють властивість частинок утримуватися поверхневими силами у підвішеному стані, не осідаючи під дією сили тяжіння. Така стійкість забезпечується, якщо виконується умова:

$$mg \leq \sum_{i=1}^n F_{3_i}, \quad (7)$$

де  $m$  – маса зерен наповнювача;  $n$  – кількість контактів;  $F_{3_i}$  –  $i$ -а сила зчеплення.

Для того, щоб частинки потрапили у поле дії сил  $F_{з_1}$ , необхідне виконання умови  $F_{з_1} > F_{ц.т}$ , або щоб була прикладена зовнішня сила  $F_{зов}$ , яка в сумі з силою зчеплення  $F_з$  виявилася б більшою граничної в'язкості тіста. З іншого боку,  $F_з$  за (5) – параметр, що залежить, головним чином від відстані  $H$ . Середня відстань між частинками наповнювача визначається відношенням середнього об'єму матриці  $v_m$  до сумарної площі поверхні частинок:

$$H_{сер} = v_n / (v_m S_{пит}), \quad (8)$$

де  $v_n$  – об'єм наповнювача;  $S_{пит}$  – питома поверхня наповнювача.

Якщо прийняти для оцінки ступеня наповнення цементно-водної матриці величину  $\phi = v_n / v_m$  і врахувати, що для кулеподібних частинок  $S_{пит} = 3/r$ , то:

$$H_{сер} = r / (3\phi). \quad (9)$$

Підставляючи  $H_{сер}$  в (2), отримуємо значення середньої сили зчеплення для ідеального наповнювача:

$$F_{с.сер} = \frac{2}{3} Br / (r / (3\phi))^3 = 18B\phi^3 / r^2, \quad (10)$$

Середня сила зчеплення визначається, головним чином, двома параметрами: радіусом частинок (або їх дисперсністю) та ступенем наповнення системи.

Крім поверхневих сил, в наповненій цементно-водній системі діють кулонівські сили. На поверхні зерен наповнювача є некомпенсований електричний заряд. При однаковій природі походження заряду він буде одного знаку, і, починаючи з деякої віддалі, виникає додаткова сила електричного відштовхування  $F_e$ . При різній природі в'язучого і наповнювача заряди не співпадають, викликаючи додаткову силу електростатичного притягування, значення якої можна вирахувати за формулою:

$$F_e = q^2 / (12rH), \quad (11)$$

де  $q$  – заряд;  $r$  – радіус частинок наповнювача;  $H$  – проміжок між ними. У випадку застосування модельного наповнювача:

$$F_{е.сер} = q\phi / (4r^2). \quad (12)$$

Без зовнішнього впливу частинки наповнювача у вказані діапазони потрапити не в змозі і, як наслідок, максимальна міцність контакту не забезпечується. Таким зовнішнім впливом можуть служити інтенсивні методи ущільнення наповнених систем. Однак вони дуже трудомісткі та

енергоємні, тому найбільш перспективною потрібно вважати зміну параметрів в'язкості цементного тіста за рахунок застосування пластифікуючих поверхнево-активних добавок, в т.ч. особливо високоєфективних – суперпластифікаторів. Крім зменшення  $\sigma_{т.ж}$  молекули поверхнево-активних добавок, адсорбуючись на поверхні частинок наповнювача, екранують їх, змінюючи або усуваючи електростатичну взаємодію. Реалізація цих процесів зумовлює агрегування частинок наповнювача при переведенні в'язучого у тонкоплівковий стан.

Переходячи до розгляду  $n$ -ї кількості зерен наповнювача, варто враховувати, що сили зчеплення адитивно збільшуються у відповідності з ростом кількості елементарних контактів при зменшенні до певних меж товщини прошарку в'язучого викликають їх агрегування в усьому мезооб'ємі. Цей теоретичний висновок підтверджується експериментально встановленим фактом утворення асоціатів наповнювачів або кластерів [8].

Важливо знати критичний розмір частинок наповнювача  $r_{кр}$ , який у випадку коагуляційного контакту (при  $10^{-9} \text{ м} < H < 10^{-7} \text{ м}$ ) утворює кінетичні системи. За розрахунками Н.Б.Урьєва, зробленими для колоїдно-цементних розчинів, з урахуванням електромагнітного запізнення дисперсійних сил він може знаходитись за формулою:

$$r_{кр} = (4Br_{ц} / (g\rho \left(\frac{3}{\text{сер}}\right)^{1/3}), \quad (13)$$

При зміні проміжку між частинками від  $10^{-4}$  до  $10^{-7}$  м і радіусі частинок, з якими здійснюється контакт, від  $10^{-7}$  до  $10^{-4}$  м,  $r_{кр}$  коливається від  $2,05 \cdot 10^{-4}$  до  $0,98 \cdot 10^{-6}$  м.

**Макрорівень характеризується** формуванням цементних КБМ на двох підрівнях: 1) наповнене цементне тісто – заповнювач; 2) наповнювач – цементне тісто.

На макрорівні наповнювач повинен забезпечити максимальну адгезійну міцність між цементним тістом і заповнювачем, максимальну когезійну міцність цементної матриці. При цьому ступінь наповнення повинен бути таким, щоб на початковій стадії формування структури були забезпечені задані реологічні параметри суміші.

**Міцність контактної зони  $R_k$**  за інших рівних умов є основним структурним показником, який визначає міцність бетону або розчину. Основним параметром, що характеризує  $R_k$ , прийнято вважати товщину прошарку цементного каменю  $\delta_{ц.к.}$ , формування якого під впливом енергетичних полів поверхні і хіміко-мінералогічного складу заповнювача протікає інакше, ніж в об'ємі. Оптимальна товщина  $\delta_{ц.к.}$  визначається з умови забезпечення максимальної об'ємної концентрації каркасу з частин заповнювача при одночасному задоволенні вимог до реологічних властивостей і міцності. Відстань між суміжними елементами жорсткого каркасу регулюється, в основному, питомим вмістом цементу в бетоні і водо

цементним співвідношенням. У відомих дослідках Е.Р. Пінуса [9] було показано, що зменшення міжзернових відстаней в розчинах на кварцовому піску з 210 до 30 мкм дозволяє у 1,5...2 рази збільшити твердість цементного каменю, що зв'язує зерна наповнювача. Без наповнювача досягти такого тонкого прошарку цементного каменю, дуже важко, оскільки значно погіршуються умови виготовлення бетонів і розчинів і формування виробів.

1. Дворкин Л.И., Соломатов В.И., Выровой В.Н., Чудновский С.М. Цементные бетоны с минеральными наполнителями. К.: Будівельник, 1991, 136 с.; 2. Андрианов Е.И. Методы определения структурно-механических характеристик орошкообразных материалов. - М.: Химия, 1982. - 256 с.; 3. Гиббс Д. Термодинамические работы. - М.: Гостехиздат, 1950. - 492 с.; 4. О механизме влияния тонкомолотых добавок на свойства цементного камня / Ф.Д. Овчаренко, В.И.Соломатов, В.М.Казанский и др.// Докл./ АН СССР. - Т.284. - №2. - 1985. - С.318-403; 5. Полак А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ: Вопросы теории. - М.: Стройиздат, 1966. - 208 с.; 6. Сычев М.М Твердение вяжущих веществ. - Л.: Стройиздат, 1974. - 80 с.; 7. Урьев Н.В. Высококонцентрированные дисперсные системы. - М.: Химия, 1980, 320 с.; 8. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Кластрообразование композиционных строительных материалов // Технол. механика бетона / РПИ. - Рига, 1985. - С.5-21; 9. Пинус Э.Р. Контактные слои цементного камня в бетоне и их значение // Структура, прочность и деформации бетона. - М.: Стройиздат, 1966. - С. 290-294;