

Т. Ю. ЛЮБИМОВА, академик П. А. РЕБИНДЕР

**О СВЯЗИ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЯМИ ПРОЧНОСТИ И ДИСПЕРСНОСТИ
КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ СТРУКТУР В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДЕНИЯ
МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ**

Зависимость прочности дисперсных структур R от размеров образующих их частиц (кристалликов) следует из общего соотношения между R и параметрами структуры — числом контактов на единицу площади сечения N и средней прочностью контакта f (1):

$$R = Nf, \quad (1)$$

N обратно пропорционально размерам частиц и прямо пропорционально плотности их упаковки γ ; при одинаковом характере и максимальном значении γ у структур, различающихся только размером частиц d (дисперсностью $S_1 = kd^{-1}$), R возрастает пропорционально S_1 при условии, что f не зависит от d . Связь между R и S_1 на любой стадии процесса образования структуры сохраняется в виде (1) с учетом зависимости N и f от времени τ . Аналогичным образом R связана с N и f при $S_1 = \text{const}$ на различных стадиях уплотнения или разрыхления дисперсных структур. При сопоставлении кинетики $R(\tau)$ и $S_1(\tau)$ в процессах кристаллизационного структурообразования, например при твердении минеральных вяжущих веществ, в общем случае параметров N и f может быть недостаточно для определения R , вследствие влияния на R вторичных процессов (2-6). Так, при образовании кристаллизационных структур на основе тоберморитоподобных гидросиликатов на некоторых стадиях возрастание R сопровождается уменьшением N в связи с особенностями в этом случае (7, 8) срастания кристаллов. Объединение ряда кристаллов в компактный участок (блок) структуры с исчезновением межкристаллических границ эквивалентно образованию N_x новых контактов с иной прочностью f_x или возрастанию f ; выразить N_x , f_x через поддающиеся расчету или измерению параметры структуры можно было бы, введя представление о среднем размере и прочности таких блоков и контактов между ними. Кинетика $R(\tau)$, и в особенности $S_1(\tau)$, при кристаллизационном структурообразовании в общем случае не имеет монотонного характера (2-6); поэтому изменения R и S_1 могут быть на различных стадиях процесса как симбатными, так и антибатными независимо от изменений N и f .

Кинетика дисперсности кристаллизационной структуры S_1 при твердении чистых минеральных вяжущих веществ или наполненных систем на их основе в соответствии с представлениями о механизме твердения (9-11) в простейшем случае характеризуется одним максимумом (3, 5, 7). В период возрастания и максимума S_1 формируется пространственная структура с увеличением N при $f \approx \text{const}$; на этой стадии (I) R и S_1 изменяются симбатно. В дальнейшем, по мере обрастания структуры и роста кристаллов, S_1 уменьшается, однако f возрастает при $N \approx \text{const}$; на этой стадии (II) R и S_1 изменяются антибатно. В совокупности стадии I и II составляют характерный начальный этап кристаллизационного структурообразования в простейшем случае; кинетика упрочнения структуры для них может быть приближенно выражена соответственно уравнениями:

$$dR/d\tau \approx f dN/d\tau; \quad dR/d\tau \approx Nd f/d\tau.$$

В более сложных случаях, когда возможны дальнейшие превращения первоначально возникших метастабильных гидратов, а также химическое взаимодействие новообразований с заполнителями или другие процессы, определяющие возможность длительных или периодически возникающих пересыщений (достаточных для образования зародышей новых фаз и их срастания в структуры), кинетика дисперсности характеризуется двумя и более максимумами S_1 или длительным возрастанием S_1 (^{2, 5, 6, 12}). Кине-

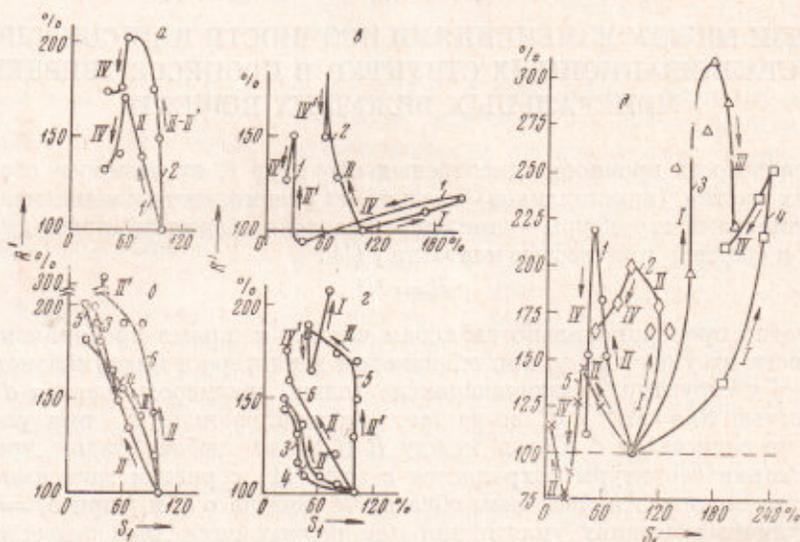


Рис. 1. Связь между R и S_1 на различных стадиях (римские цифры) структурообразования при твердении концентрированных дисперсий чистых портландцементов (a , $б$), портландцементов с кварцевым ($б$) и карбонатными ($в$) заполнителями и цементокварцевых смесей ($в$). S_0 исходных цементов ($см^2/г$): 1, 3, 4 — ~4900, 2, 5, 6 — ~2900 ($a, б, в, г$) и 4800 ($5, в$); ϕ (%): $б$ — 3, 5 — 62; 4, 6 — 58; $в$ — 3, 5 — 51; 4, 6 — 57; $г$ (%): $в$ — 1 — 20; 2 — 50; 3 — 70; 4 — 80; 5 — 0 В/Ц: $a, б$ — 0,25—0,27; $в, г$ — 0,27—0,30; В/Т для $в$ — 0,28. Размер зерен заполнителей: $б$ — 700 μ , $в$ — 2 мм. S_0 для $в$ (1—4) — 6000 $см^2/г$; стрелка указывает направление процесса

тика прочности кристаллизационной структуры в простейшем случае характеризуется постепенным возрастанием R с затухающей скоростью до предельно высокой в данных условиях величины R_m . В общем случае кинетика прочности может осложниться внутренними напряжениями и явлениями перекристаллизации вследствие эффекта Кельвина, а также фазовыми или внутрифазовыми превращениями. Тогда, в особенности для прочности на растяжение (например, при изгибе R'), R_m' может не являться конечной прочностью, из-за возможных периодических возрастаний и спадов R' при параллельном развитии деструктивных процессов, в частности, путем уменьшения N и f . Анализ многочисленных экспериментальных данных показывает, что все наблюдаемые случаи соотношения кинетики R' и S_1 схематически можно разделить на 4 группы.

I. Одновременный рост R' и S_1 в начальной стадии твердения (как правило, для всех исследованных систем). На любых стадиях кристаллизационного структурообразования рост S_1 отражает возникновение новой фазы в виде зародышей при соответствующих высоких пересыщениях. Одновременный рост R' свидетельствует о развитии каркаса пространственной структуры с возрастанием N , что возможно при пересыщениях, достаточных для образования двумерных и контактных зародышей в зазорах между кристалликами или частицами — подложками (^{11, 13}). В частном случае практическое постоянство R' при возрастании S_1 возможно,

если возникновение зародышей не всегда приводит к образованию контактов (I').

II. Возрастание R' при уменьшении или постоянстве S_1 , отражающее обрастание каркаса структуры и упрочнение контактов. При длительных невысоких пересыщениях скорость образования контактных зародышей может быть выше скорости образования двумерных зародышей и роста кристаллов; при этом увеличение R' происходит при $S_1 \approx \text{const}$ (II'). Уменьшение S_1 отражает рост кристаллов, однако этот процесс может иметь различные причины. При возрастании степени гидратации α — это накопление новообразований и уплотнение структуры обычно в начальной стадии; постоянство α при уменьшении S_1 на поздних стадиях свидетельствует о перекристаллизации вследствие эффекта Кельвина (^{2, 3, 5, 6}) или о специфическом для тоберморитоподобных гидросиликатов типе срастания (^{7, 8}).

III. Уменьшение R' при вторичном возрастании S_1 отражает деструктивные процессы или развитие микронапряжений при образовании более устойчивых неизоморфных гидратов (путем перекристаллизации через раствор), или новой фазы в результате химической реакции, ранее невозможной или заторможенной (⁹).

IV. Одновременное уменьшение R' и S_1 в результате интенсивного роста кристаллов, происходящего либо при невысоких α (т. е. при быстром падении пересыщения) и развитии микронапряжений в результате кристаллизационного давления, либо при перекристаллизации вследствие эффекта Кельвина. Уменьшение R может происходить при практическом постоянстве S_1 (IV'), если при падении пересыщения α , N и γ — велики, или перекристаллизация осуществляется за счет контактов срастания.

Твердение цементного камня из чистых высокоактивных цементов без заполнителя обычно характеризуется тремя стадиями I, II, IV, причем уменьшение S_1 сопровождается тем меньшим ростом R' , чем выше активность цемента (рис. 1а). (Стадия I на рисунках полностью или частично отсутствует, так как первые определения R' и S_1 производились через 1 сутки, когда максимум S_1 обычно уже достигался; за 100% приняты значения R' и S_1 через 1 сутки). Стадия IV характерна для цементов повышенной активности без заполнителей и связывалась с внутренними напряжениями, так как падение S_1 сопровождалось увеличением α (при невысоких α) (^{4, 5}). Введение кварцевого заполнителя, играющего роль активной подложки (²⁻⁴), устраняет стадию IV (рис. 1б), так как образование зародышей при этом начинается при более низких пересыщениях и продолжается дольше; к началу падения пересыщений α в наполненных системах — выше, и рост кристаллов, развитие перекристаллизации и внутренних напряжений уменьшается или практически устраняется. При оптимально высоких заполнениях (φ_0) и активности цемента это приводит к увеличению S_1 , R и γ структуры, созданию прочного контакта между фазами. φ_0 для каждого заполнителя данной дисперсности определяется активностью цемента; кинетика пересыщения должна обеспечивать использование всех активных центров поверхности подложки для посадки зародышей, а в дальнейшем — их рост и срастание. Однако активность цемента не должна быть столь высокой, чтобы стало возможным лавинное гомогенное образование зародышей или интенсивное выделение гидратов на поверхности исходных частиц в виде пленок. В этом случае, так же как при недостаточной активности цемента, влияние подложки будет относительно мало или не сможет реализоваться. Это приведет к ослаблению контактных слоев структуры и понижению прочности межфазного контакта. В оптимальном случае при среднем расстоянии между частицами — подложками $b \approx 2\delta$ (δ — толщина контактного слоя структуры, возникающего в сфере влияния поверхности подложки), — количество новой фазы, выделяющейся в единице объема в период возрастания и максимального уровня пересыщения Q_1 должно быть достаточным для

образования наибольшего числа зародышей. В период понижения пересыщения Q_2 не должно превышать необходимого для обеспечения роста зародышей и объединения кристаллов в плотный сросток без внутренних напряжений, т. е.

$$Q_1 \geq S_n m_1 \text{ и } Q_2 \leq S_n n (m_2 + m_3),$$

S_n — поверхность заполнителя в единице объема системы ($\text{см}^2/\text{см}^3$); n — число активных центров на единице площади поверхности (см^{-2}); m_1 —

Таблица 1

Схемы твердения цементокварцевых смесей совместного и раздельного помола по стадиям

С по весу в сухой смеси, %	Раздельный помол	Совместный помол
0	I—III—IV—III'	—
20	I—II—IV	I—I'—III—IV
30	I—I'—II—IV	I—II
50	I—II—IV	I—II—I—IV
70	I—II—I—III	I—II—III
80	I—IV	I—IV—III

m_2 — количество гидрата, необходимое для роста зародыша до его срастания с соседними; m_3 — количество гидрата, необходимое для максимального роста кристалла в отсутствие внутренних напряжений.

Связь между R' и S , при твердении тонкодисперсного цемента заводского помола, содержащего добавку трепела ($\sim 10\%$), характеризует-

ся схемой I—IV—II'—IV' (рис. 1а); твердение менее активного цемента, как чистого клинкерного порошка, происходит по схеме I—II—IV'. Введение плотного известнякового заполнителя при φ_0 (51%) также устраняет стадию IV и твердение происходит по схеме I—II (3) (рис. 1а). При твердении высокоактивных цементов в присутствии кварцевого микрозаполнителя, служащего и подложкой и химически активным компонентом вяжущего (4), последовательность стадий изменяется с увеличением содержания заполнителя (С) (табл. 1, рис. 1а (по данным (6))).

Приведенные данные иллюстрируют сложность и неоднозначность связи между кинетикой прочности и кинетикой дисперсности при кристаллизационном структурообразовании и зависимость характера процесса от присутствия заполнителей, их природы, дисперсности и содержания в системе.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Е. Д. Щукин, Л. Я. Марголис, ДАН, 154, 695 (1964); Е. Д. Щукин, Кинетика и катализ, 6, в. 4, 64 (1965). ² Т. Ю. Любимова, Колл. журн., 30, № 5, 713 (1968). ³ Т. Ю. Любимова, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 30, 721 (1968). ⁴ Т. Ю. Любимова, Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер, ДАН, 182, 144 (1968); Колл. журн., 31, 536 (1969). ⁵ Т. Ю. Любимова, М. Л. Нисевич и др., Колл. журн., в печати. ⁶ Т. Ю. Любимова, Н. Л. Кудрявцева, Г. Г. Мелентьева, ДАН, в печати. ⁷ Т. Ю. Любимова, Г. Г. Мелентьева, П. А. Ребиндер, ДАН, 190, № 6, 1423 (1970); Т. Ю. Любимова, Г. Г. Мелентьева, Колл. журн., 33, № 1, 143 (1971). ⁸ И. Л. Горелова, Т. Ю. Любимова и др., ДАН, 199, № 4 (1971). ⁹ Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Сборн. Новое в химии и технологии цемента, 1962, стр. 202; Строительные материалы, № 1, 21 (1960). ¹⁰ В. Б. Ратинов, Исследование механизма и кинетики гидратации при твердении минеральных вяжущих веществ. Диссертация, М., 1961. ¹¹ А. Ф. Полак, Твердение мономеральных вяжущих веществ, М., 1966. ¹² О. И. Лукьянова, Чжоу-Пин-И, Е. Е. Сегалова, ДАН, 144, 163 (1962). ¹³ О. И. Лукьянова, В. П. Варламов, П. А. Ребиндер, ДАН, 192, № 6, 1303 (1970).