

В. Я. Соловьева (д.т.н., проф.), И. В. Степанова (к.т.н., доц.)

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ АТОМА МЕТАЛЛА НАПОЛНИТЕЛЯ НА ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЮ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ЦЕМЕНТНОЙ ОСНОВЕ

Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I,
кафедра «Инженерная химия и естествознание»
190031, С-Петербург, Московский пр., 9; тел. (812) 3101725; e-mail: 9046185117@mail.ru

V. Ya. Soloviova, I. V. Stepanova

EFFECT OF ELECTRONIC STRUCTURE OF FILLER METAL ATOM ON IMPROVEMENT OF RESISTANCE TO CRACKING OF COMPOSITE MATERIAL ON TO CEMENT BASIS

Emperor Alexander I St. Petersburg State Transport University
9, Moskovskii Prospekt Str., 190031, S-Petersburg, Russia; ph. (812) 3101725; e-mail: 9046185117@mail.ru

Показано, что на свойства затвердевшего композиционного материала принципиальное влияние оказывает контактная зона между образующимися гидратными соединениями и наполнителем. Образование контактной фазы обусловлено формированием ковалентной химической связи по донорно-акцепторному механизму между образовавшейся гидратной фазой и катионом металла наполнителя. Экспериментально подтверждено, что при использовании наполнителей на основе *p*-катиона (глина) или *d*-катиона (металлургический шлак) формируется гибкая связь в контактной фазе, которая придает затвердевшему материалу устойчивость к трещинообразованию.

Ключевые слова: донорно-акцепторные взаимодействия; искусственный камень; композиционная система; контактная зона; наполнитель; портландцемент; электронное строение.

Композиционные материалы на основе портландцемента достаточно широко используются в различных областях строительства. Область использования материала определяется его физико-механическими показателями, которые формируются при взаимодействии различных компонентов системы, имеющих собственную структуру и образованием между ними контакта, в процессе твердения композиционной системы.

It is shown that the properties of the hardened composite material are fundamentally influenced by the contact zone between the hydrated compounds formed and the filler. The formation of the contact phase is due to the formation of a covalent chemical bond by the donor-acceptor mechanism between the formed hydrated phase and the cation of the filler metal. It has been experimentally confirmed that when using fillers based on the *p*-cation (clay) or *d*-cation (metallurgical slag), a flexible bond is formed in the contact phase, which gives the hardened material resistance to cracking.

Key words: artificial stone; compositional system; contact zone; donorno-acceptor interactions; electronic building; filler; portlandtsement.

Основой композиционной системы является портландцемент — это тонкодисперсный порошок, который состоит из солей алюминатов ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и силикатов ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) кальция. Са принадлежит к *s*-семейству, поэтому портландцемент на основе солей кальция можно назвать *s*-цементом.

Образование искусственного камня на основе портландцемента осуществляется при смешивании его с водой при протекании в системе реакций гидратации, в процессе которых в качестве основного продукта образуется гид-

Дата поступления 03.04.20

росиликат кальция $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который формирует контакты между компонентами композиционной системы за счет собственной электронной пары, расположенной на p -подуровне кислорода. Искусственный камень на основе портландцемента в процессе твердения приобретает определенную прочность на сжатие, но при этом он является относительно хрупким материалом и имеет отношение прочности на растяжение при изгибе ($R_{\text{изг.}}$) к прочности на сжатие ($R_{\text{сж.}}$), которое характеризует трещиностойкость материала и называется коэффициентом трещиностойкости $K_{\text{тр.}} = R_{\text{изг.}} / R_{\text{сж.}} \approx 0.11$. Однако этот коэффициент является недостаточным для того, чтобы рекомендовать полученный материал к его использованию в тонкостенных конструкциях, так как имеется опасность возникновения трещин и разрушения данного материала при эксплуатации^{3–5}.

Для того, чтобы разработать материал, способный сопротивляться разрушению, необходимо при создании композиционной системы дополнительно осуществить подбор компонентов, например наполнителя, обладающих определенной природой, присутствие которых должно обеспечить формирование хорошего контакта между фазами разной природы. Возникновение такого контакта обеспечит композиционному материалу необходимые механические свойства.

Исходя из модельных представлений об электронных конфигурациях s -, p - и d -подуровней можно предположить, что гибкость контактной фазы, а следовательно и всей композиционной системе, смогут обеспечить направленные в пространстве орбитали, например, p - и d -, которые смогут дать линейный и плоский мотив новой контактной фазы, а s -орбитали имеют сферическую симметрию и поэтому они не способны обеспечить и придать материалу пластические свойства.

Если тонкодисперсные наполнители классифицировать по катиону основной фазы, участвующей в формировании контакта в композиционной системе, то можно предположить, что существуют s -, p - и d -наполнители, например:

s -наполнитель — на основе известняка $\square\text{CaCO}_3(\square$ — вакантная s -орбиталь);

p -наполнитель — на основе глины $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\square\square\square$ — вакантная p -орбиталь);

d -наполнитель — на основе веществ, содержащих соли 3-х валентного железа (доменные шлаки) $\square\square\square\square\text{Fe}^{3+}(\square\square\square\square$ — вакантная d -орбиталь);

При создании композиционной системы на основе s -цемента и наполнителя определенной природы в процессе твердения образуется

искусственный камень, физико-механические характеристики которого определяются формированием контактной фазы между образующимися, преимущественно, гидросиликатами кальция $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и наполнителем.

При использовании s -наполнителя, например известняка CaCO_3 , образование контактной фазы происходит по схеме 1.

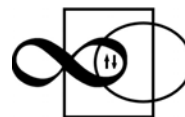


Схема 1. Образование контактной фазы в композиционной системе на основе портландцемента и s -наполнителя.

При образовании контакта между гидросиликатом кальция и s -наполнителем кислород из гидросилката предоставляет собственную электронную пару, расположенную на p -подуровне, а катион кальция из наполнителя — свободную s -орбиталь, т.е. происходит перекрытие p -орбитали гидросилката с s -орбиталью наполнителя.

В случае использования p -наполнителя, например, глины, формирование контактной фазы осуществляется по схеме 2.

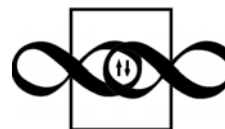


Схема 2. Образование контактной фазы в композиционной системе на основе портландцемента и p -наполнителя.

В схеме 2 кислород из гидросилката предоставляет собственную электронную пару, расположенную на p -подуровне, а катион алюминия Al^{3+} из наполнителя — свободную p -орбиталь, следовательно, происходит перекрытие p -орбитали гидросилката с p -орбиталью наполнителя, и такая связь способна придать определенную гибкость контакту.

При использовании d -наполнителя формирование контакта реализуется по схеме 3.

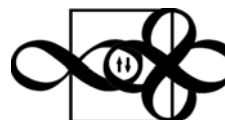


Схема 3. Образование контактной фазы в композиционной системе на основе портландцемента и d -наполнителя.

В данной схеме кислород из гидросилката кальция предоставляет собственную электронную пару, расположенную на p -подуровне, а катион железа, Fe^{3+} , из наполнителя свобод-

ную d -орбиталь, при этом происходит перекрывание p -орбитали гидросиликата с d -орбиталью наполнителя, такая схема формирует контакт, который способствует повышению адгезионной прочности ^{1-2,6-7}.

Исходя из представленных схем образования контактной фазы, можно предположить, что своего рода пластичность контактной фазы и композиционной системе в целом смогут придать донорно-акцепторные взаимодействия за счет направленных в пространстве орбиталей, что подтверждено практически.

Целью настоящей работы является создание высокоэффективного композиционного материала, обладающего повышенной устойчивостью к трещинообразованию на основе наполнителей разной природы.

Экспериментальная часть

Для создания эффективного композиционного материала на основе портландцемента и тонкомолотого кварцевого песка исследовалась возможность использования в качестве дополнительного компонента тонкодисперсного наполнителя из следующих материалов:

- известняк Угловский АО «Угловский известковый комбинат», массовая доля $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ — 95.00%;
- бентонитовая глина, ООО «Бентонит Хакасии» по ТУ 08.12.22-012-01424676-2019;
- доменный металлургический шлак Череповецкого металлургического комбината по ТУ 38.32.22.150-004-001-86-217-2018 (ТДГШ).

Эффективность композиционного материала оценивали по изменению показателей прочности и коэффициента трещиностойкости.

Все исследуемые составы характеризовались одинаковой подвижностью, которая в соответствии с ГОСТ 28013-98 «Растворы строительные. Общие технические условия» соответствовала марке по подвижности Пк2 (погружение конуса составляет 4–8 см). Плотность композиционного материала изменялась в пределах 2000–2050 кг/м³. Расход цемента в исследуемых составах составлял 550 кг на 1 м³ ра-

створной смеси, количество тонкодисперсного наполнителя использовали рациональное по отношению к цементу, которое определялось по ранее проведенным экспериментам ³.

Результаты, проведенных научных исследований представлены в табл. 1. Определение прочности на сжатие и прочности на растяжение при изгибе проводили по ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».

Для определения прочности на сжатие изготавливали образцы-кубы размером 10×10×10 см, для определения прочности на растяжение при изгибе изготавливали образцы-призмы размером 10×10×40 см. Твердение образцов осуществлялось в нормальных условиях при температуре воздуха (20±2) °С и относительной влажности воздуха (95±5) %.

Испытание на сжатие образцов-кубов и испытание на растяжение при изгибе образцов-призм осуществлялось на поверенной испытательной машине: пресс испытательный ТП-1-1500. Обработка результатов испытаний осуществлялась по п.8 ГОСТа 10180-2012.

Как видно из табл. 1, композиционный состав, состоящий из s -цемента и s -наполнителя известняка, формирует малопластичный материал, для которого величина отношения прочности на растяжение при изгибе к прочности на сжатие в проектном возрасте, $K_{тр}$, составляет 0.11÷0.12, и такой материал целесообразно использовать для изготовления фундаментов, для которых в наибольшей степени имеет значение прочность на сжатие.

Композиционная система, состоящая из s -цемента и p -наполнителя (например, глины) обеспечивает получение материала, свойства которого значительно отличаются от свойств системы №1. Этот материал обладает хорошей пластичностью, он даже способен частично заменить металл в железобетонной конструкции. Для данного материала величина отношения прочности на растяжение при изгибе к прочности на сжатие в проектном возрасте, $K_{тр}$, со-

Таблица 1

Эффективность композиционного материала при использовании наполнителей разной природы

№	Расход цемента и наполнителя на 1м ³ композиционной растворной смеси, кг					Прочность в возрасте 28 сут, МПа (%)		K _{тр}
	Портландцемент ПЦ 500Д0	Наполнитель			Вода	На сжатие, R _{сж}	На растяжение при изгибе, R _{изг}	
		Известняк	Глина	Доменный метал- лургический шлак				
1	550	—	—	—	330	32.5 (100)	3.7 (100)	0.114
2	550	55	—	—	341	34.0 (105)	4.2 (113)	0.124
3	550	—	39	—	346	33.0 (101)	5.9 (159)	0.178
4	550	—	—	82	324	34.9 (107)	7.0 (189)	0.200

ставляет $0.17 \div 0.19$. Полученный материал за счет повышенной пластичности может использоваться как скульптурный материал.

Композиционная система, состоящая из s -цемента и d -наполнителя (например, шлаки, содержащие катионы Fe^{3+}) обеспечивает получение композиционного материала, имеющего высокие показатели прочности на сжатие и при этом повышенные показатели прочности на растяжение при изгибе, $K_{тр}$, составляет $0.19-0.21$.

Композиционный материал на основе порландцемента и доменных шлаков при высо-

ких показателях прочности на сжатие отличается повышенной устойчивостью к трещинообразованию и рекомендуется к использованию в дорожном и аэродромном строительстве.

Таким образом, свойства композиционной системы определяются контактной фазой, образующейся между гидратными фазами цемента и наполнителем по донорно-акцепторному механизму. Модель указанных взаимодействий целесообразно использовать при химическом конструировании материалов.

Литература

1. Сватовская Л.Б., Сычева А.М., Соловьева В.Я. Современные идеи управления свойствами композиционных материалов на основе неорганических вяжущих.— СПб: ФГБОУ ВПО ПГУПС, 2015.— 77 с.
2. Соловьева В.Я., Степанова И.В., Веприняк И.А. Комплексные активаторы твердения для высокопрочных бетонов.— СПб: ПГУПС, 2012.— 80с.
3. Соловьева В.Я., Шварц Ф.М., Степанова И.В., Соловьев Д.В. Высокоэффективные самоуплотняющиеся бетонные смеси и высокопрочные бетоны на их основе // Бюллетень строительной техники.— 2019.— №11.— С.48-50.
4. Соловьева В.Я., Масленникова Л.Л., Ершиков Н.В., Бойкова Т.И., Касаткина А.В. Механизм защитного действия ремонтных составов в дорожных покрытиях // Транспортное строительство.— 2016.— №10.— С.13-15.
5. Соловьева В.Я., Абу-Хасан М.С., Ершиков Н.В., Соловьев Д.В., Мираев Г.А. Увеличение срока службы бетона дорожных и аэродромных покрытий // Транспортное строительство.— 2018.— №1.— С.15-18.
6. Соловьева В.Я., Масленникова Л.Л., Абу-Хасан, Махмуд, Степанова И.В., Смирнова Т.В., Бойкова Т.И., Макаров, В.В., Касаткин, С.П. Термодинамические основы создания бетона повышенной прочности для дорожных покрытий // Естественные и технические науки.— 2017.— №2.— С.156-162.
7. Соловьева В.Я., Масленникова Л.Л., Абу-Хасан М.С. Физико-химические основы процессов твердения инновационного бетона для дорожных покрытий // Естественные и технические науки.— 2017.— №2.— С.150-155.

References

1. Svatovskaya L.B., Sycheva A.M., Solov'yeva V.Ya. *Sovremennyye idei upravleniya svoystvami kompozitsionnykh materialov na osnove neorganicheskikh vyazhushchikh* [Modern ideas for managing the properties of composite materials based on inorganic binders]. St. Petersburg, PGUPS Publ., 2015, 77 p.
2. Solov'yeva V.Ya., Stepanova I.V., Veprinyak I.A. *Kompleksnyye aktivatory tverdeniya dlya vysokoprochnykh betonov* [Complex hardening activators for high-strength concrete]. St. Petersburg, PGUPS Publ., 2012, 80 p.
3. Solov'yeva V.Ya., Shvarts F.M., Stepanova I.V., Solov'yev D.V. *Vysokoeffektivnyye samouplotnyayushchiyesya betonnyye smesi i vysokoprochnyye betony na ikh osnove* [Highly efficient self-compacting concrete mixtures and high-strength concretes based on them]. *Byulleten' stroitel'noy tekhniki* [Bulletin of construction equipment], 2019 no.11, pp.48-50.
4. Solov'yeva V.Ya., Maslennikova L.L., Yershikov N.V., Boykova T.I., Kasatkina A.V. *Mekhanizm zashchitnogo deystviya remontnykh sostavov v dorozhnykh pokrytiyakh* [Mechanism of protective action of repair compounds in pavings]. *Transportnoe stroitel'stvo* [Transport construction], 2016, no.10, pp.13-15.
5. Solov'yeva V.Ya., Abu-Khasan M.S., Yershikov N.V., Solov'yev D.V., Mirayev G.A. *Uveliche-niye sroka sluzhby betona dorozhnykh i aero-dromnykh pokrytiy* [Increase the service life of concrete road and airfield coatings]. *Transportnoe stroitel'stvo* [Transport construction], 2018, no.1, pp.15-18.
6. Solov'yeva V.Ya., Maslennikova L.L., Abu-Khasan, Makhmud, Stepanova I.V., Smirnova T.V., Boykova T.I., Makarov, V.V., Kasatkin, S.P. *Termodinamicheskiye osnovy sozdaniya betona povyshennoy prochnosti dlya dorozhnykh pokrytiy* [Thermodynamic fundamentals of creating concrete of increased strength for road surfaces]. *Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki* [Natural and technical sciences], 2017, no.2, pp.156-162.
7. V.Ya. Solov'yeva, L.L. Maslennikova, M.S. Abu-Hasan i dr. *Solov'yeva V.Ya., Maslennikova L.L., Abu-Khasan M.S. Fiziko-khimicheskiye osnovy protsessov tverdeniya innovatsionnogo betona dlya dorozhnykh pokrytiy* [Physico-chemical fundamentals of the hardening processes of innovative concrete for road surfaces] *Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki* [Natural and technical sciences], 2017, no.2, pp.150-155.