

**Диагностика дефектной структуры минеральных компонентов
дорожных конгломератов**

Бондаренко С.Н., Васильева Е.И.

Белорусский национальный технический университет
г. Минск, Беларусь

Нами была изучена зависимость между величиной удельной поверхности активируемого кварцевого песка и концентрацией фиксируемых методом ЭПР парамагнитных дефектов, а также показано влияние этих факторов на формирование прочных контактов в композиционном конгломерате. С уменьшением размера частиц кварцевого песка отмечается существенное увеличение концентрации парамагнитных центров. По результатам серии стандартных испытаний установлено, что при увеличении концентрации парамагнитных центров на 100%, прочность на сжатие увеличивается на 40%; при этом отмечается увеличение коэффициента водостойкости на 35%. Для определения (и сравнения) активности кварцевого песка, механоактивированного в различных технологических средах, использовали стандартные методики испытаний на прочность балочек из цементного раствора при изгибе и сжатии, а также методику определения активности с помощью прибора ИАЦ-04М.

Введение

Дефектная структура минеральных заполнителей конгломератных дорожно-строительных материалов является важным фактором при формировании композиционных систем с оптимальным комплексом эксплуатационных свойств. Определяющий вклад в формирование оптимальной структуры дорожных материалов конгломератного типа вносит состояние межфазовой границы и прочность связи в зоне контакта частиц минеральных компонентов.

Наличие парамагнитных дефектов на поверхности частиц минеральных компонентов при формировании контактной структуры композиционных конгломератов представляется важным условием для образования прочных межфазовых связей между частицами структурообразующих компонентов и вяжущими.

Свободные радикалы, присутствующие в органических вяжущих, могут активно взаимодействовать с поверхностными парамагнитными

центрами, обладающими повышенной реакционной активностью, образуя при этом прочные связи ковалентного типа. Таким образом, качество сцепления с фазой, вяжущего на контактной поверхности минеральных частиц, обеспечивается на молекулярном уровне и прочность связи на контактной границе будет тем больше, чем больше концентрация поверхностных парамагнитных центров.

Таким образом, прочность связей на межфазовой границе раздела минеральных компонентов и вяжущего определяется состоянием контактной поверхности, что вносит определяющий вклад в формирование оптимальной структуры композиционных дорожных материалов конгломератного типа.

При недостаточной прочности связей, сформированных на границе контакта между поверхностями вяжущих и минеральных заполнителей воздействие внешних погодно-климатических факторов и приложении интенсивной транспортной нагрузки, происходит откалывание мелких частиц минеральных компонентов, что инициирует процесс разрушения дорожного покрытия.

Для определения условий и технологических режимов формирования дорожных материалов конгломератного типа с оптимальными эксплуатационными характеристиками важным условием является предварительная диагностика дефектной структуры исходных минеральных компонентов. Такая предварительная диагностика даёт очень полезную информацию о состоянии контактной поверхности для прогнозирования технологических условий, необходимых для формирования целевой конгломератной структуры дорожного композита. Методики с использованием спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР спектроскопии) позволяют достаточно уверенно регистрировать наличие характерных сигналов от парамагнитных центров, локализованных, прежде всего на структурных дефектах поверхности мелких частиц из отсевов дробления гранита, доломита и измельченного кварцевого песка.

Диагностика дефектной структуры исходных минеральных компонентов

При ЭПР мониторинге мелких минеральных частиц отсевов уверенно фиксируется наличие характерных сигналов от парамагнитных центров (и/или от парамагнитных частиц), локализованных на дефектах или являющихся собственно дефектами поверхностной структуры упомянутых материалов.

Прямыми исследованиями измельчаемого кварца методом ЭПР было установлено, что концентрация активных центров на его поверхности равна 2×10^{10} спин/кг (удельная поверхность составляет около $0,7 \text{ м}^2/\text{кг}$). Ширина линии спектра ЭПР кварца, измельченного при 77 К, равна 640 А/м. Тонкая структура спектра не наблюдается, g-фактор примерно соответствует g-фактору свободного электрона. Концентрация парамагнитных центров, ширина и форма сигнала ЭПР не меняются при длительном хранении при комнатной температуре. Спектр ЭПР диспергированного кварца, вероятнее всего, возникает вследствие разрыва связей Si-O и существования поверхностных атомов со свободными валентностями. Были также исследованы радиационно-индуцированные парамагнитные центры в аэрогеле. Методами ЭПР-спектроскопии было обнаружено существование двух типов парамагнитных центров: центров с g-фактором 2.0035 и центров с сверхтонкой структурой.

Анализ основных параметров линий поглощения спектров ЭПР минералов, содержащих диоксид кремния, по ширине и положению в магнитном поле, свидетельствует о возможном присутствии в исследуемых образцах свободных электронов и дырок, дислокаций, собственных дефектов и дефектов поверхности. Основные линии поглощения проявляются в пределах значений магнитного поля от 310 мТл до 345 мТл, а g-факторы центров наиболее характерных линий поглощения находятся в пределах от g-фактора = 2,0017 до g-фактора = 2,0069. Характер зависимости интенсивности и других параметров сигнала ЭПР от мощности микроволнового излучения, а также установленный факт, что с увеличением степени дисперсности частиц кварцевого песка отмечается увеличение интенсивности сигнала от парамагнитных центров, позволяет обоснованно связать наблюдаемые спектры ЭПР в исходном, обработанном ультразвуком и измельченном кварцевом песке с собственными парамагнитными дефектами, локализованными прежде всего на поверхности кварцевых зерен.

Проведенные исследования спиновых центров в поверхностной структуре диоксиде кремния позволяют сделать заключение, что развитая поверхность зерен SiO_2 представляет собой эталонный модельный объект для изучения процессов адсорбции различных молекул и молекулярных комплексов на парамагнитных центрах и дефектах поверхности, а также формирования прочных связей в зоне межфазового контакта компонентов с использованием ЭПР-мониторинга.

Для определения влияния изменения концентрации парамагнитных дефектов на поверхности частиц кварцевого песка на прочность балочек стандартных размеров с использованием портландцемента, в качестве мелкого заполнителя был выбран стандартный кварцевый песок, который

подвергался ультразвуковой обработке различной продолжительности. Для проведения испытаний на прочность (изгиб и сжатие) изготавливалось 3 серии по 5 образцов, содержащих в качестве мелкого заполнителя исходный стандартный песок без обработки ультразвуком и стандартный песок, обработанный ультразвуком в течение 5 минут и 30 минут. Изготовленные образцы набирали прочность и в возрасте 7 суток последовательно испытывались на прочность на изгиб (таблица 1). Половинки балочек, которые прошли испытания прочности на изгиб, далее испытывались на прочность на сжатие.

Таблица 1

Результаты определения прочности на изгиб

	Образцы со стандартным песком	Образцы с песком 5-минутной обработки	Образцы с песком 30-минутной обработки
Средняя прочность, МПа	2,708	2,812	3,568

Как видно из таблицы 1, средняя прочность образцов на изгиб при 30-минутной обработке ультразвуком увеличивается на 30%, а 5-минутная обработка дает прирост прочности $6 \pm 1\%$.

Полученные после испытаний на изгиб половинки балочек дополнительно испытывались на сжатие (таблица 2).

Таблица 2

Результаты определения прочности на сжатие

Образец	Прочность, МПа
Образцы со стандартным песком	26,11
Образцы с песком 5-минутной обработки	28,10
Образцы с песком 30-минутной обработки	29,55

Представленные в таблице 2 результаты испытания на сжатие после 5-минутной обработки показывают прирост прочности 7%, а после 30-минутной обработки – 11% прирост прочности.

Заключение

Таким образом, по результатам проведенных нами исследований показана возможность использования для диагностики реакционно-активной поверхностной структуры минеральных компонентов дорожных композиционных материалов некоторых парамагнитных дефектов, регистрируемых методами ЭПР-спектроскопии.

Индикатором активности природного кварцевого песка также может быть размер частиц и удельная поверхность, которая связана со средним размером и эффективным радиусом кварцевых частиц, а также относительная концентрация парамагнитных центров в исходном и активированном в процессе обработки ультразвуком состоянии.