УДК 539.2; 541.1; 542.269

к.ф.-м.н., доцент Краснянский Г.Е.,
доцент Азнаурян И.А.,
к.ф.-м.н., доцент Дугинов В.Е., Кучерова Г.В.
Киевский национальный университет строительства и архитектуры

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЕЮЩИХ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

На основании кондуктометрических исследований получена информация о влиянии добавок на процессы структурообразования цементных систем на ранних стадиях твердения.

В процессе гидратации цемента, самопроизвольного диспергирования частиц цемента в воде и последующего структурообразования происходят существенные изменения концентрации и подвижности ионов, диссоциированных на определенной стадии твердения, а также изменения свойств и состава самой жидкой фазы. В силу этого, измерения электропроводности и диэлектрической проницаемости твердеющих цементных систем позволяют достаточно точно оценивать происходящие в них процессы, определять временные интервалы соответствующих этапов структурообразования. Этот метод чувствителен к изменениям водовяжущего отношения, температуры смеси и к другим факторам, влияющим на скорость твердения.

Импеданс цементных систем измерялся при помощи зондового датчика сопротивления [1]. Для исключения явления электродной поляризации, измерения проводились на частотах $\geq$10кГц, при которых, как было установлено, поправка к измеряемому сопротивлению за счет поляризации находится в пределах погрешности эксперимента.

Одновременно с электрическими измерениями проводилось также определение сроков схватывания при помощи прибора Вика. Как видно из графиков на рис. 1-3, экспериментальные зависимости сопротивления и электроемкости от времени образцов цементного геля с соответствующими добавками в целом подобны, имеют одинаковые особенности и отличаются в основном абсолютными значениями величин **R** и **C**.

На начальном этапе взаимодействия исходного твердого вещества с жидкостью затворения сопротивление уменьшается, принимая минимальное значение через $\cong$20мин после затворения. Затем сопротивление незначительно возрастает, испытывает заметный второй спад и резко увеличивается, начиная с третьего часа. На кривой электроемкости (рис. 2) первый минимум

наблюдается через ≅40мин после затворения, главный максимум – через три часа, следующие максимумы – к шестому-восьмому часу. В дальнейшем величины **R** и **C** изменяются монотонно, соответственно, возрастая и убывая.

Введение в раствор ПВС-ТР (полимера, используемого для понижения водоотдачи и увеличения вязкости цементных растворов) приводит к увеличению как сопротивления, так и емкости, добавка керогена влияет только на значение сопротивления. Ниже приводится интерпретация описанных зависимостей, основанная на известных представлениях о кинетике гидратных и структурных превращений на ранних стадиях гидратации вяжущего [2].

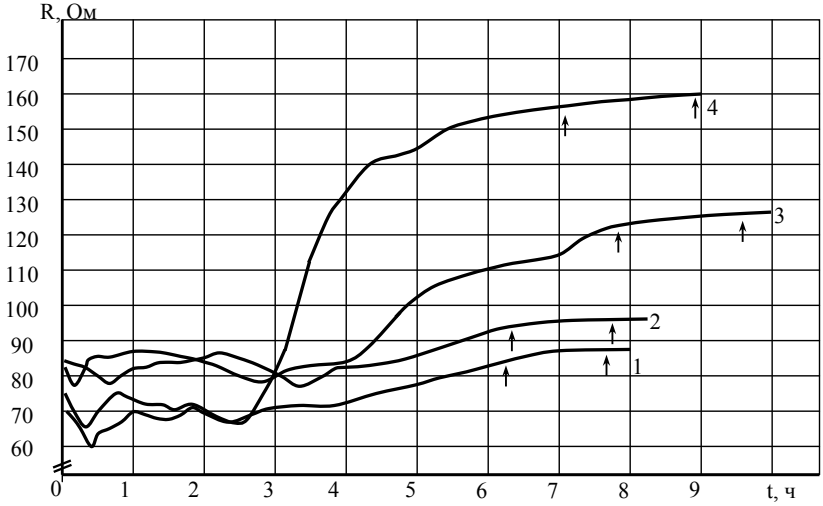

Рис. 1. Кинетика сопротивления цементных растворов на начальных стадиях структурообазования:
1 – цемент, В/Ц-0,5; 2 – цемент + ПВС-ТР (0,5%), В/Ц=0,5; 3 – цемент + кероген (40%), В/Ц=0,7; 4 – цемент + кероген (40%)+ ПВС-ТР (0,5%), В/Ц=0,5. Стрелками показано начало и конец схатывания по Вика.

Основным коллоидно-химическим процессом, протекающим сразу после затворения, является диспергирование частиц цементного клинкера с образованием коллоидных золей. Наблюдающееся при этом резкое увеличение концентрации диссоциированных ионов в растворе должно приводить к уменьшению сопротивления. Прекращение начального спада сопротивления обусловливается, по-видимому, тем, что дальнейшему поступлению ионов в жидкую фазу препятствуют пленки гидратных новообразований на частицах цемента.

Последующее возрастание электросопротивления вызывается понижением концентрации ионов $\mathbf{OH^-}$ и подвижности других основных носителей заряда – ионов $\mathbf{Ca^{2+}}$ в результате гидратации.

Состояние воды, изменяющейся в процессе гидратации, определяет и значение диэлектрической проницаемости раствора. При связывании воды, ее молекулы перестают участвовать в ориентационной поляризации, диэлектрическая проницаемость понижается, приводя к уменьшению электроемкости всего цементного образца (начальные участки на кривых рис. 2). Наблюдающиеся затем минимумы на кривых **C(t)** отражают замедление процесса гидратации клинкерных минералов за счет возникновения на их поверхности мицелл из новообразований, затрудняющих доступ воды к непрогидратированным частицам цементного клинкера.

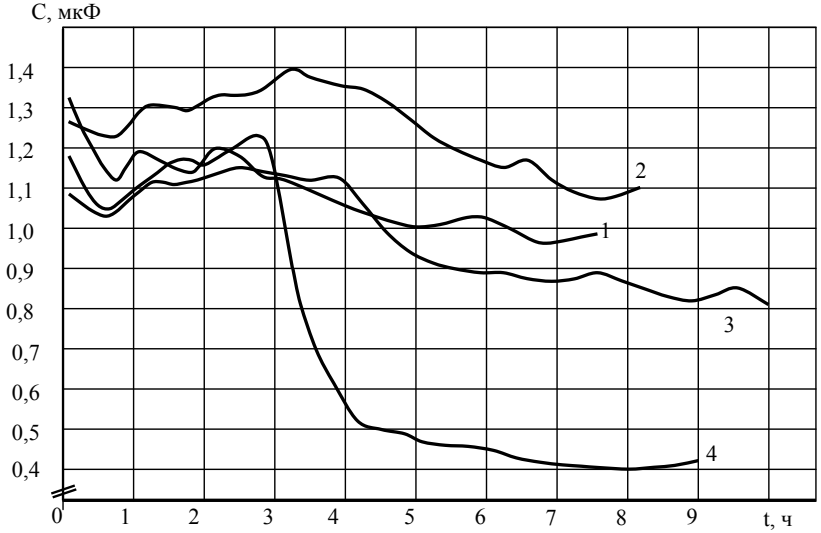

Рис. 2. Кинетика электроемкости цементных растворов на начальных стадиях структурообазования:
1 – цемент, В/Ц-0,5; 2 – цемент + ПВС-ТР (0,5%), В/Ц=0,5; 3 – цемент + кероген (40%), В/Ц=0,7; 4 – цемент + кероген (40%)+ ПВС-ТР (0,5%), В/Ц=0,5.

При достижении критической концентрации продуктов гидратации в результате контактирования, перекрытия обводненных гелевых оболочек, изменения их электрозаряженности, происходит агрегация новообразований – зарождается коагуляционный пространственный каркас. Агрегация новообразований и сопровождающее ее высвобождение части связанной воды

приводит к разжижению твердеющей системы и диспергации новых порций цемента.

В соответствии с этим на кривых **R (t)** и **C(t)** в интервале 1÷3 часа наблюдаются, соответственно, минимумы и максимумы, последние их которых (при t=3 ч) указывают на завершение формирования диспергационно – коагуляционной структуры. Определенный вклад в уменьшение сопротивления на этом этапе должно вносить и тепловыделение при переходе в кристаллическое состояние.

Последующее продолжительное возрастание сопротивления и уменьшение диэлектрической проницаемости соответствует развитию кристаллизационных процессов, которые приводят к синтезу новообразований, способствующих возникновению прочных контактов с первичными фазами и формированию конденсационно – кристаллизационной структуры цементного камня. Возникновение и сращивание твердых кристаллических новообразований, эквивалентное уменьшению сечения ионного проводника, а также происходящее при этом уменьшение количества свободной воды и переход ее в связанное состояние, обусловливают соответствующий ход зависимостей **R(t)** и **C(t)**.

Максимумы на кривых электроемкости на данной стадии структурообразования при t≅6 ч в соответствии с вышеприведенной трактовкой могут быть связаны с повышением роли процессов деструкции (например, вследствие усиления кристаллизационного давления).

Участки постоянной электропроводности, начало которых приблизительно совпадает с началом схватывания по Вика, соответствуют окончанию периода формирования структуры (по Ребиндеру). Временная электрохимическая стабилизация в цементной системе в этот период объясняется, очевидно, влиянием двух основных факторов: кристаллизационными процессами, приводящими к возрастанию сопротивления, и выделением тепла, приводящим к уменьшению **R**. В дальнейшем влияние первого фактора постепенно возрастает, и сопротивление увеличивается (рис. 3).

Сравнивая кривые 2 и 3 рис. 1и 2 можно сделать вывод, что введение в раствор 0,5 % реагента ПВС-ТР приводит к увеличению сопротивления и диэлектрической проницаемости твердеющей цементной системы.

Как известно [3], добавка ПВС-ТР повышает седиментационную устойчивость цементных растворов, что указывает на повышение вязкости жидкой фазы. Последнее и является, по-видимому, причиной наблюдаемого роста абсолютной величины сопротивления.

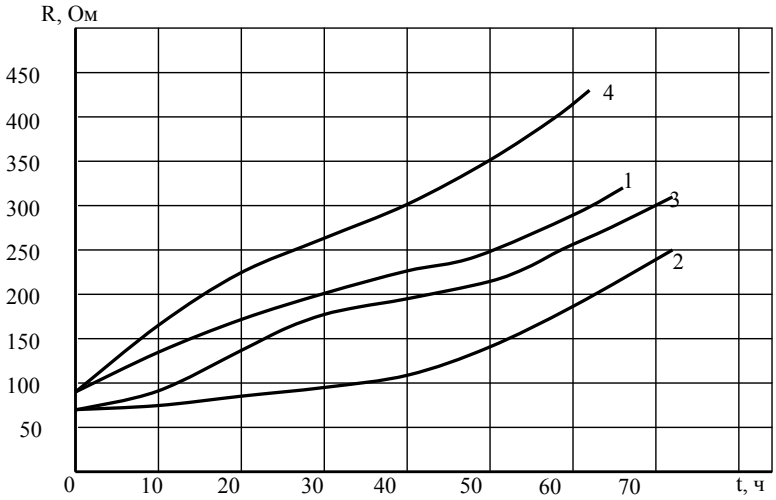

Рис. 3. Кинетика сопротивления цементных растворов при трех суточном твердении:
1 – цемент, В/Ц-0,5; 2 – цемент + ПВС-ТР (0,5%), В/Ц=0,5; 3 – цемент + кероген (40%), В/Ц=0,7; 4 – цемент + кероген (40%)+ ПВС-ТР (0,5%), В/Ц=0,5.

Уменьшение подвижности носителей тока должно приводить и к замедлению процессов ионного обмена, что вызывает, в свою очередь, замедление реакции гидролиза и самопроизвольного диспергирования частиц цемента. В соответствии с этим первый минимум на кривой **R(t)** наблюдается в более позднее время. Таким образом, сдвигается во времени и этап формирования диспергационно – коагуляционной структуры. При этом, как видно из графика рис.1 участки постоянной электропроводности, начало которых указывает на начало схватывания по Вика, приблизительно совпадают. Полученный результат подтверждается данными [3], свидетельствующими о том, что ПВС-ТР не влияет на сроки загустевания цементного раствора.

Электроемкости (а значит и диэлектрические проницаемости) рассматриваемых цементных систем в первые моменты после затворения практически совпадают (рис. 2, кривые 2, 3). Затем электроемкость образца с добавкой ПВС-ТР увеличивается быстрее и в дальнейшем постоянно превышает электроемкость образца «чистого» цемента. Подобное поведение зависимости **C(t)** связано, по-видимому, с понижением седиментационного водоотделения при введении реагента, что приводит к сохранению в твердеющем растворе большого количества свободной воды. Кривая **C(t)** также

отражает временной сдвиг основных коллоидно – химических процессов, происходящих на начальных стадиях структурообразования.

Как показывают наши измерения, введение в цементный раствор керогена (при сохранении В/Т) приводит к замедлению твердения. При этом к моменту начала схватывания сопротивление раствора с наполнителем существенно превосходит сопротивление цементного образца (рис.1, кривые 1, 2).

Указанные особенности находят свое объяснение при учете того, что кероген, как вещество с развитой поровой структурой, адсорбционно связывает воду в растворе. В результате, начиная с некоторого момента времени, обеспечение водопотребности цемента должно происходить в основном за счет десорбции воды из пор керогена и процесс гидратации замедляется.

По мере формирования пористой структуры твердеющего цементного раствора значение его электросопротивление все в большей степени должно определяться количеством и свойствами поровой влаги, а также характеристикой пор. Введение в раствор керогена эквивалентно дроблению пор цементного камня. При этом возрастает количество воды у поверхности твердой фазы и, соответственно, доля носителей тока, относящихся к диффузной части двойного электрического слоя, подвижность которых понижена в результате действия электрических сил. Подвижность носителей тока может понижаться также за счет увеличения вязкости жидкой фазы при уменьшении радиуса капилляров. Отмеченные факторы и обусловливают возрастание электросопротивления при добавлении в раствор керогена.

Ход зависимостей **R(t)** и **C(t)** для цементного раствора с микронаполнителем и добавкой ПВС-ТР (рис.1и 2, кривые 4) полностью соответствует приведенной выше трактовке. Некоторые их особенности могут быть связаны с уменьшенным водовяжущим отношением.

Анализ временных зависимостей электросопротивления затвердевших цементных растворов (рис. 3) позволяет на основании известной корреляции между электросопротивлением и водонепроницаемостью цементного камня заключить, что, в частности, введение в раствор 0,5 % реагента ПВС-ТР приводит к повышению водонепроницаемости. Отметим, что из-за малого содержания ПВС-ТР в системе, повышение водонепроницаемости не может быть связано с уменьшением сквозной пористости вследствие кольматации пор реагентом, а обусловлено, по-видимому, увеличением вязкости жидкости в поровом пространстве.

В целом изучение кинетики электрофизических характеристик исследованных цементных систем позволило получить важную информацию об их структурообразовании и, в частности, идентифицировать начальные стадии формирования их структуры.

Литература

1. Краснянский Г.Е., Азнаурян И.А., Кучерова Г.В. Методика электрофизических исследований бетона на ранних стадиях твердения. Містобудування та територіальне планування: Наук.-техн. Збірник.-К: КНУБА, 2013.-Вип. 50. - С. 310-315. http://library.knuba.edu.ua/node/86.
2. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне: Физико-химическое бетоноведение. – М.: Стройиздат, 1986. – 278 с.
3. Волошин В.А., Черненко А.В., Комнатный Ю.Д. и др. Влияние полимерных добавок на изолирующую способность портландцементных тампонажных растворов. – Нефтяное хозяйство, 1983, №.9. - С. 22-27.

Анотація

На підставі кондуктометричних досліджень отримано інформацію про вплив добавок на процеси структуроутворення цементних систем на ранніх стадіях твердіння

Annotation

Information on the influence of additives on cement systems structure formation processes in the early stages of hardening was obtained on the basis of conductometric studies