

УДК 539.2; 541.1; 542.269

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

## **ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ЩЕЛОЧНЫХ ИОНОВ В СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ ВЯЖУЩЕГО ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

*На основании кондуктометрических и потенциометрических исследований получена информация о роли щелочных ионов на различных стадиях структурообразования шлакощелочного вяжущего*

Проблемы экономии природных и топливно-энергетических ресурсов, утилизации крупнотоннажных промышленных отходов повышают актуальность исследований и разработки бесцементных вяжущих с высокими эксплуатационными характеристиками, в частности, шлакощелочных, и бетонов на их основе.

Для управления их структурообразованием с целью получения материалов с оптимальными свойствами необходима всесторонняя информация о механизмах взаимодействия шлака со щелочным раствором. Важное значение при этом имеет вопрос о роли щелочных катионов в процессах, сопровождающих твердение вяжущего.

В соответствии с существующими представлениями, базирующимися в основном на реологических, дифференциально – термических и рентгеновских данных, катионы щелочных металлов, вносимые в систему щелочным затворителем, на начальном этапе гидратации играют роль катализатора деструкции шлака [1-3]. В дальнейшем они становятся структурообразующим компонентом новообразований шлакощелочного вяжущего.

Приведенные в настоящей работе результаты электрофизических исследований, дающих непосредственную информацию о концентрациях и подвижности ионов, диссоциированных на определенной стадии твердения и состояния гидратной воды, позволяют дополнить соответствующую картину и, в частности, оценить временные интервалы, когда тот или иной из указанных видов взаимодействия является превалирующим. Измеренные при этом электрические параметры представляют также и самостоятельный интерес с точки зрения расширения области применения данных материалов в строительстве, электроэнергетике, на железнодорожном транспорте, в электрометаллургии.

Для исследований использовались образцы изготовленные на основе запорожского шлака и метасиликата натрия в качестве щелочного затворителя ( $Z/\Pi=0,35$ ). Измерения удельной электрической проводимости  $\sigma$  и емкости  $C$  ячейки с вяжущим в течение 10 суток после затворения проводились при помощи зондового датчика сопротивления [4].

В дальнейшем непрерывные измерения становились невозможными вследствие увеличения погрешностей, связанных с нарушением электрического контакта электродов с образцом из-за контракционных явлений.

Измерения  $\sigma$  шлакощелочного камня в возрасте 28 суток проводились на кубиках  $2 \times 2 \times 2$  см сухого, воздушно – сухого, нормального и влажного хранения. При этом использовались электроды из отожженной никелевой фольги, контакт которых с поверхностью образцов обеспечивался нанесением на указанную поверхность слоя графита и созданием дополнительного давления 0,3 МПа.

В качестве измерительного устройства во всех случаях применялась схема, описанная в [4]. Для исследования кинетики ЭДС системы «электроды – вяжущее» использовались молибденовые индикаторные электроды, рабочая поверхность которых предварительно покрывалась окисной пленкой, что обеспечивало достаточную воспроизводимость и устойчивость их потенциала. В качестве электрода сравнения применялся стандартный хлорсеребряный электрод.

Как показали результаты измерений, начальный этап взаимодействия щелочной среды со шлаком (от момента начала измерений до 30 мин после затворения) характеризуется участком постоянной  $\sigma$  и резким уменьшением значений  $C$ . Подобное поведение указанных зависимостей обусловлено, по-видимому, следующими факторами.

Сразу после затворения имеет место процесс диспергирования частиц шлака, протекающий в основном за счет разрыва связей **Si-O-Si**, **Al-O-Al** и **Al-O-Si** вследствие комплексообразования при гидратации.

Щелочные катионы выполняют при этом роль катализатора, поддерживая необходимую для разрыва прочных ковалентных связей ионную силу среды затворения, а также способствуя выводу продуктов реакции в твердую фазу посредством катионного обмена с ионами  $Ca^{2+}$  [1-3].

Понижение в результате процесса гидратации концентрации ионов (**OH**), подвижности других основных носителей заряда (**Na<sup>+</sup>**, **Ca<sup>2+</sup>**) и появление на их пути препятствий в виде новообразований, эквивалентное уменьшению сечения ионного проводника, должны приводить к снижению удельной электропроводности.

Обнаруженное на эксперименте постоянство значений  $\sigma$  может быть при этом обусловлено лишь тем обстоятельством, что ионы  $\text{Na}^+$  не принимают участия в построении структуры на данном этапе, что подтверждается данными рентгенофазового анализа [2], сохраняя свою высокую первоначальную концентрацию.

Состояние воды, изменяющееся в ходе гидратации, определяет значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  шлакощелочной дисперсии. При связывании воды молекулы последней перестают участвовать в ориентационной поляризации,  $\epsilon$  понижается, приводя к уменьшению  $C$  образца.

Стадия формирования дисперсионно – коагуляционной структуры завершается агрегацией новообразований, что влечет за собой соответствующее уменьшение  $\sigma$ . Наступающая затем кратковременная стабилизация  $\sigma$  происходит одновременно с резким повышением  $C$  и снижением модуля упругости образца [2].

Указанные экспериментальные факты совместно с данными термографического анализа [2] указывают, что в результате конденсации новообразований и высвобождения части ранее связанной воды происходит разжижение твердеющей системы и диспергация новых порций шлака. Описанные выше явления, сопровождающие этот процесс, и обуславливают соответствующий характер изменения величин  $\sigma$  и  $C$ .

Последующее продолжительное уменьшение  $\sigma$  и  $C$  соответствует развитию кристаллизационных процессов, приводящих, в частности, к синтезу щелочных и щелочно-земельных кристаллических новообразований, способствующих возникновению прочных контактов с первичными фазами и формированию конденсационно-кристаллизационной структуры шлакощелочного камня. При этом, помимо факторов, описанных ранее, на ход  $\sigma$  существенное влияние должно оказывать снижение концентрации основных носителей ионов  $\text{Na}^+$ .

Отметим, что на данной стадии структурообразования в моменты времени  $t \approx 2$  ч 50 мин и  $t \approx 3$  ч 15 мин отчетливо наблюдается экстремумы  $\sigma$  и  $C$ , не имеющие аналогов на реологических кривых [2]. В соответствии с приведенной трактовкой возрастание  $\sigma$  и  $C$  может быть связано с повышением роли процессов деструкции (например, вследствие усиления кристаллизационных давлений) в указанном временном интервале.

Кинетика ЭДС системы «металлический электрод – вяжущее – электрод сравнения» в силу соответствующего выбора электродов непосредственно отражает изменение скачка потенциала на границе «металл – цементное тесто», обусловленные физико – химическими процессами в период структурообразования. При этом основной вклад в зависимость ЭДС от

времени вносят изменения температуры твердеющего вяжущего и концентрации потенциалопределяющих ионов. В случае шлакощелочного теста последними являются ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $(\text{OH})^-$ ,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ,  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ .

Резкое возрастание ЭДС в начальный момент, совпадающее по времени с участком постоянной  $\sigma$ , соответствует увеличению концентрации ионов при растворении. В дальнейшем, по мере развития процессов гидратации, темп возрастания ЭДС уменьшается, оставаясь достаточно высоким вследствие повышения концентрации ионов  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  в результате диспергации и ионов  $(\text{OH})^-$  при увеличении количества свободной воды в ходе агрегации новообразований. Затем через  $\approx 1,5$  часа после затворения рост ЭДС заметно замедляется и значения последней со временем стабилизируются.

Определяющий вклад в подобное поведение рассматриваемой зависимости вносит, по-видимому, уменьшение концентрации ионов  $\text{Na}^+$  с начала кристаллизации щелочных и щелочно-земельных гидроалюмосиликатов, а также деструктивные процессы, протекающие в этот период времени.

Отмеченные особенности гидратации и твердения шлакощелочной дисперсии на начальных стадиях структурообразования объясняют отличие ее потенциометрической кривой от соответствующих зависимостей для шлакопортландцементного и портландцементного [5] вяжущего и, в частности, отсутствие участка уменьшения ЭДС на этапе формирования конденсационно – кристаллизационной структуры.

Из анализа зависимостей  $\sigma(t)$  и  $C(t)$  для шлакощелочного и цементного камня в течение 10 суток твердения следует, что скорость процессов гидратации в этот период уменьшается, причем более интенсивно для цементного вяжущего. Обращает на себя внимание также большая  $\sigma$  шлакощелочного вяжущего, сохраняющаяся в течение всего периода измерений – от момента затворения до 28 суток твердения.

На начальной стадии гидратации повышенное значение  $\sigma$  шлакощелочного теста объясняется, по-видимому, значительной концентрацией обладающих высокой подвижностью ионов  $\text{Na}^+$ , не участвующих в структурообразовании на данном этапе. В дальнейшем, после формирования пористой структуры, значения  $\sigma$  определяются в основном количеством и свойствами поровой влаги, а также характеристикой пор.

Повышенное значение  $\sigma$  шлакощелочного теста на начальной стадии гидратации объясняется, по-видимому, значительной концентрацией обладающих высокой подвижностью ионов  $\text{Na}^+$ , не участвующих в структурообразовании на данном этапе. В дальнейшем, после формирования

пористой структуры, значения  $\sigma$  определяются в основном количеством и свойствами поровой влаги, а также характеристикой пор.

Таблица 1

Удельная электрическая проводимость шлакощелочного и цементного камня на 28 сутки твердения

Состояние	$\sigma$ , См·м <sup>-1</sup>	
	Шлакощело-чной камень	Цементный камень [6]
Сухое *)	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-6}$
Воздушно-сухое	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Нормальное	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Влажное	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$

\*) образцы сушились до постоянной массы при температуре 105°C и хранились в эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>.

Как показано в [7] суммарный объем пор радиусом  $r < 10^{-5}$  м у шлакощелочных вяжущих больше, чем у цементных. Это увеличение происходит за счет гелевых пор  $r = 1 \div 4$  нм и микрокапилляров  $r < 10^{-7}$  м, являющихся основными токоведущими каналами в ненасыщенном влагой камне. В то же время, повышенная водонепроницаемость шлакощелочного камня [1] свидетельствует о его меньшей сквозной пористости, которая определяет проводящие свойства материала. Это означает, что наблюдаемая на эксперименте большая  $\sigma$  должна обеспечиваться за счет более высоких концентраций и подвижности носителей тока.

Действительно, основными носителями тока в поровой влаге цементного камня являются ионы Ca<sup>2+</sup> растворимых продуктов гидратации и твердения, тогда как в шлакощелочном камне – ионы Na<sup>+</sup>, содержащиеся в большом количестве в растворе щелочи, который в течение длительного времени находится в поровом пространстве (кольматация пор щелочными новообразованиями происходит достаточно медленно – за 28 суток твердения лишь около 30 % Na<sub>2</sub>O переходит в связанное состояние [1]).

По мере повышения влажности происходит заполнение макропор, увеличивается толщина водной пленки на внутренней поверхности пор, все в большей степени проявляется роль ионов «свободного» раствора, не относящихся к двойному электрическому слою. Указанные процессы приводят к повышению подвижности ионов (а для цементного камня – и их концентрации за счет легко растворимых продуктов гидратации) и росту  $\sigma$  в соответствии с известной зависимостью [6]:

$$\sigma = kW^n,$$

где  $W$  - влажность;  $k$  - константа, возрастающая при увеличении радиуса преобладающих пор;  $n$  – показатель степени, который определяется свойствами поровой влаги.

Поскольку, максимум кривой распределения пор по радиусам для шлакощелочного камня сдвинут в сторону меньших радиусов, его  $\sigma$  растет медленнее, сохраняя, тем не менее, большие значения. Последнее (что подтверждается и соответствующими данными по высушенным образцам ) обусловлено, по-видимому, повышенной  $\sigma$  твердой фазы шлакощелочного вяжущего.

Таким образом, проведенные исследования кинетики электрических характеристик (удельной электрической проводимости, электроемкости и электродных потенциалов) шлакощелочного вяжущего в течение 28 суток после затворения показали, что электрофизические измерения дают возможность идентифицировать начальные стадии его структурообразования.

На основании анализа полученных результатов совместно с данными рентгенофазовых исследований установлено, что на этапе формирования дисперсионно – коагуляционной структуры щелочные катионы выполняют роль катализатора деструкции шлака, становясь структурообразующими элементами на стадиях развития и упрочения конденсационно – кристаллизационной структуры гидратных новообразований.

### Литература

1. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях / Под ред. В.Д. Глуховского. – Киев: Вища школа, 1981. – 224с.
2. Гранковский И.Г., Глуховский В.Д., Чистяков В.В. и др. Гидратация и структурообразование шлакощелочного вяжущего. Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1982, т.18, №6, с.1038-1043.
3. Кривенко П.В. Закономерности формирования структуры и свойств цементного камня шлакощелочных вяжущих. – В кн.: Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции: Тез. докл. II Всесоюзной науч.-практ. конф. – Киев: КИСИ, 1984, с.10-16.
4. 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.

5. Клапченко В.И., Краснянский Г.Е., Азнаурян И.А. Электрофизические исследования строительных материалов. – Киев: ВИПОЛ, 2002. – 84 с.
6. Берней И.И., Автономов И.В. Электрические свойства шлакощелочного бетона. – Известия вузов. Строительство и архитектура, 1984, №1, с.75-79.
7. Казанский В.М., Величко Т.П. Пористая структура и формы связи воды шлакощелочного бетона. – В кн.: Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции. Тез. докл. III Всесоюзной науч.-практ. конф. – Киев.: КИСИ, 1989, т. II, с.20.

### **Анотація**

На підставі кондуктометричних та потенціометричних досліджень отримано інформацію про роль лужних іонів на різних стадіях структуроутворення шлаколужного в'язучого.

### **Annotation**

Information on the role of alkali ions at different stages of slag alkaline binder structure formation was obtained on the basis of conductometric and potentiometric studies.