

ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРАТАЦІЇ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ МЕТОДОМ ДИНАМІЧНОГО СВІТЛОРОЗСІЯННЯ

Представлено результати дослідження флуктуацій інтенсивності розсіяного когерентного випромінювання в процесі застигання цементних розчинів. Встановлено, що часова залежність квадрату похідної по часу від флуктуацій інтенсивності розсіяного поля дозволяє встановити основні етапи гідратації портландцементу.

The results of experimental study of fluctuations of a coherent field intensity during congelation of concrete are presented. It has been shown that square time derivative of fluctuations of a scattered field intensity are connected with base stages of Portland cement hydration.

Цементи є базовими матеріалами сучасної будівельної індустрії та базовими тампонажними матеріалами для нафтогазової галузі. При їх використанні важливо заздалегідь прогнозувати механічні властивості утворених бетонів і швидкість їх застигання.

Цемент – це складна суміш, у якій 95-97% сумарно складають чотири найголовніших оксиди: CaO, SiO₂, Al₂O₃ та Fe₂O₃ [1]. Такий цемент називають портландцементом. CaO – найголовніша складова частина клінкеру, проте в цементі він зв'язаний з кислотними та амфотерними оксидами SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, утворюючи цементні мінерали, основні з яких такі:

- трикальційовий силікат (аліт) 3CaO x SiO₂ – 40-65%;
- двокальційовий силікат (беліт) 2CaO x SiO₂ – 15-45%;
- трикальційовий алюмінат 3CaO x Al₂O₃ – 4-12%;
- чотирикальційовий алюмоферит 4CaO x Al₂O₃ x Fe₂O₃ – 12-25%.

Приготування бетонів супроводжується процесом гідратації – взаємодією портландцементних мінералів з водою. В результаті гідратації портландцементу утворюється складна система, яка містить гідратні новоутворення різної дисперсності, структури і складу а також значну кількість вільної води, яка не вступила у хімічні реакції. В цій системі новоутворення взаємодіють між собою і реагують з вихідними клінкерними фазами. Процес гідратації тривалий і супроводжується твердінням бетону. Зафіксувати початок

твердіння (приблизно через 3-4 години після затворення) можна за допомогою голки Віка [2]. Далі контроль процесу твердіння цементного каменя ускладнюється, оскільки радіохвильові та ультразвукові методи ефективні лише на кінцевих стадіях гідратації.

В даній роботі для контролю процесу твердіння цементного розчину ми запропонували метод динамічного світлорозсіяння.

Ми скористалися фактом, що практично всі цементні мінерали є одновісними або двовісними оптичними кристалами, тобто прозорими в оптичному спектральному діапазоні. Водночас малий розмір часток цементу та складових бетону призводить до значного світлорозсіяння. В процесі гідратації відбувається розчинення кристалічної системи цементу та утворення нових кристалів і аморфної фази. Освітлення такого об'єкту когерентним випромінюванням приводить до утворення складного поля з випадковими амплітудами, фазами і поляризаціями. Зміна оптичних властивостей цементного каменя в процесі гідратації та твердіння призводить до перерозподілу інтенсивності розсіяного поля. Отже, часова залежність інтенсивності розсіяного когерентного випромінювання несе інформацію про процеси, що відбуваються в цементному розчині.

Експериментальні дослідження проводилися за схемою експерименту на рис. 1. Лінійно-поляризоване випромінювання He-Ne лазера 1 попадає на зразок цементного тіста 2, підготований за ГОСТом 310.1-76 [2] з нормальною густиною, визначеною за ГОСТом 310.3-76 [3]. Цементне тісто поміщалося в кювету 3 із скляним дном 4, через яке здійснювалося опромінення.

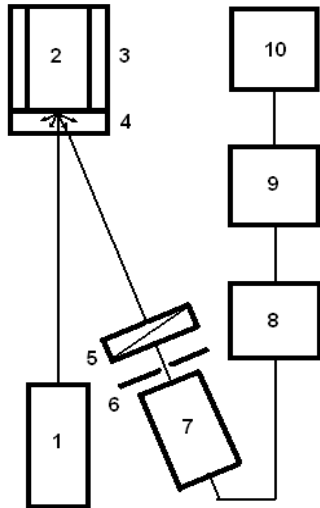


Рис. 1. Схема експерименту

Розсіяне когерентне поле має вигляд спекл-структури, типовий вигляд якої подано на рис. 2.

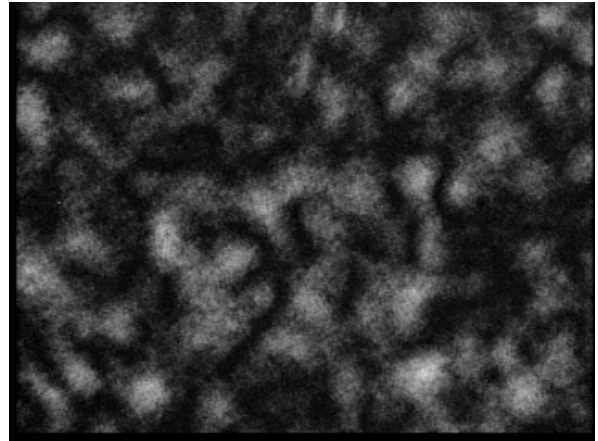


Рис. 2. Спекл-поле розсіяне цементним розчином

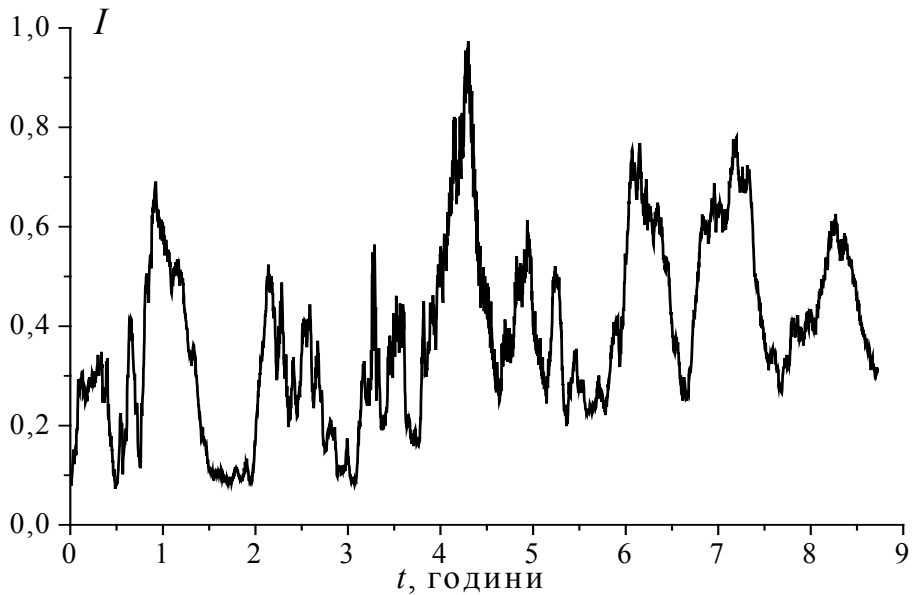


Рис. 3. Типовий вигляд часової залежності інтенсивності розсіяного випромінювання

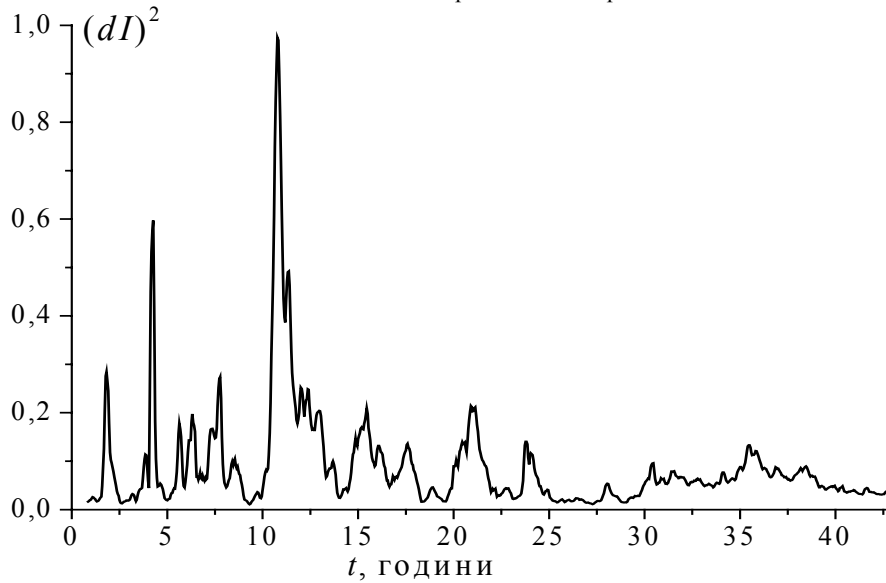


Рис. 4. Залежність квадрату похідної від флуктуацій інтенсивності розсіяного поля

Реєстрація флуктуацій інтенсивності здійснювалася фотоелектронним помножувачем 7. Розмір польової діафрагми 6 вибирався меншим за середній розмір спеклів. Для виділення розсіяного випромінювання з глибини зразка використовувався поляризатор 5, площина пропускання якого була ортогональною до поляризації лазерного пучка. Сигнал з фотоелектронного помножувача підсилювався операційним підсилювачем 8 і через аналогово-цифровий перетворювач 9 подавався в комп'ютер 10.

Приклад часової залежності інтенсивності розсіяного випромінювання I в одній точці поля наведено на рис. 3.

Ми застосували різні методи обробки та визначення параметрів таких сигналів: кореляційний експонент і показники Ляпунова із теорії стохастичних та хаотичних коливань, моменти різних порядків і кореляційні функції із теорії ймовірності, вейвлет перетворення та інші методи. Кожен з методів дозволяє в більшій чи меншій мірі визначити особливості цього процесу. Але, що стосується дослідження процесу твердіння цементного каменя, коли під час кристалізації відбуваються різкі зміни його оптичних властивостей, найбільш ефективним виявився згладжений квадрат похідної по часу від флуктуацій інтенсивності розсіяного поля $(dI)^2$ [4]. На рис. 4 наведена залежність $(dI)^2$ для цементу М400 протягом 43 годин. Спостерігаються яскраво виражені піки на часовій залежності $(dI)^2$: 1,5, 4 та 11 годин. Повторення експерименту відтворює положення цих піків.

Хоча теорій гідратації портландцементу існує багато, єдиної теорія тверднення в'язучих ще не створено. Проте існує ряд факторів та загальних положень, які визнають більшість дослідників і які дозволяють виділити основні етапи цього процесу [5]. На першому етапі клінкерні мінерали переходять у розчин і гідратуються. Цей процес триває 1,5-2 години, відбувається різка зміна будови розчину, а, отже, і оптичних властивостей і ми маємо перший пік часової залежності $(dI)^2$. Коли розчини гідратних новоутворень пересичуються, утворюються голчасті кристали, що переплітаються між собою, утворюючи зросток. Цей етап гідратації відповідає другому піку залежності $(dI)^2$ через 4 години і впевнено реєструється за допомогою методу Віка. На рис. 5 наведено часову залежність глибини занурення голки Віка у цементний розчин в експерименті, що проводився паралельно з оптичними дослідженнями. Початок твердіння цементного каменя

впевнено фіксується у часовому інтервалі 3-4 години.

Згідно теорії, описаної в [6], швидкість гідратації з часом наростає і досягає максимуму приблизно через 12 годин після затворення. Далі швидкість гідратації портландцементу повинна зменшуватися. Ми маємо найбільший пік часової залежності $(dI)^2$ на рис. 4 через 11-12 годин. На цій залежності існує значно більша кількість піків меншої висоти. Вони відповідають посиленню активності зміни оптичних властивостей цементного каменя. Така активність реєструється протягом майже 2 діб. Це свідчить про перспективність оптичних досліджень процесу гідратації і твердіння портландцементу.

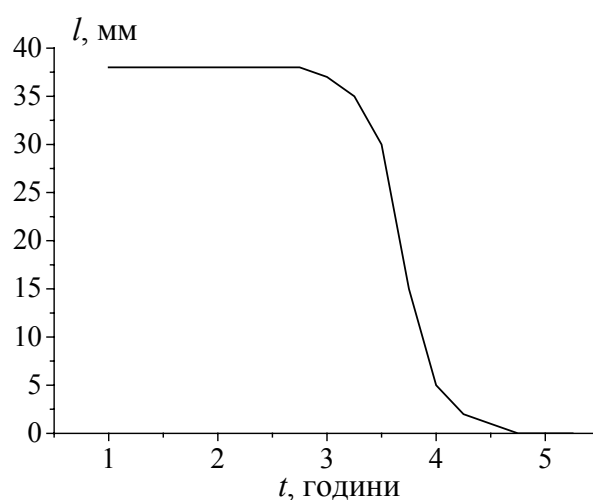


Рис. 5. Часова залежність глибини занурення голки Віка

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Сторк Ю.* Теория состава бетонной смеси. – Ленинград: Стройиздат, 1971.
2. ГОСТ 310.3-76. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема.
3. ГОСТ 310.1-76. Цементы. Методы испытаний. Общие положения.
4. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1987.
5. *Odler I. and Dorr H.* Early hydration of tricalcium silicate. 2. The induction period // *Cem. and Concr. Res.* – 1979. – No. 3. – P.277-284.
6. *Ostrowski C., Kowalczyk Z.* Hydratationskinetik des Zements // *Baustoffindustrie.* – 1975. – A18. – №4. – S.4-6.