



Клименко В.М.

Клименко В.М., кандидат технических наук, доцент,
Киевский национальный университет строительства и архитектуры (КНУСА), г. Киев

ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ КОАГУЛЯЦИОННОГО СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ В ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Рассматривая процесс формирования коагуляционного структурообразования цементного геля, в Киевском национальном университете строительства и архитектуры были проведены исследования по влиянию сил адгезии, действующих между отдельными частицами цементной системы. Силы адгезии складываются из сил молекулярного притяжения соприкасающихся тел и сил отталкивания тонкого слоя жидкости в зоне контакта. К первым относят молекулярные и кулоновские, а ко вторым капиллярные силы, силы электрического взаимодействия за счёт двойного электрического слоя (ДЭС) в зоне контакта, а так же силы расклинивающего действия слоя жидкости между двумя контактирующими телами.

Экспериментально установлено [1], что молекулярная компонента силы адгезии проявляется до непосредственного контакта частиц с поверхностью, она обусловлена свойствами соприкасающихся тел и зависит от размеров частицы, а так же от площади истинного контакта. Кулоновские силы появляются когда частицы предварительно заряжаются (явление поляризации) под действием поля высокого напряжения и в этом случае, по своему значению перекрывают молекулярные. Проводимость материала частицы и зоны контакта, а также влага способствуют утечке заряда, что снижает действие кулоновских сил, а в целом и сил адгезии. В жидкой среде капиллярные силы и электрические не проявляются, однако капиллярные силы ответственны за возникновение структурной прочности цементных систем. Противоречивость мнений о действии сил адгезии показывает, что объяснение процессов направленного формирования прочности цементного камня необходимо искать в физике явления электростатического фактора устойчивости тонких слоёв жидкости между поверхностями других тел. Для этого следует рассмотреть проявление дополнительной силы отталкивания, обусловленной свойствами граничных слоёв жидкости контактирующих тел. Согласно [2] она убывает с ростом расстояния между частицами (H) медленнее, чем силы притяжения. Силу отталкивания можно рассматривать для зёрен цемента и твёрдых фаз, как избыточное давление со стороны прослойки на ограничивающие её поверхности и стремящееся раздвинуть (расклинить) их. Расклинивающее давление может быть, как положительным, то есть препятствовать утоньшению плёнки, так и отрицательным – способствовать утоньшению плёнки.

Расклинивающее давление вызвано различными причинами: молекулярным (Ван-дер-Ваальсовым) воздействием твердой фазы на граничный слой жидкости (молекулярная компонента $P_M(H)$); образованием двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз (электростатическая компонента $P_Э(H)$).

Полное расклинивающее давление можно представить в виде:

$$P(H) = P_Э(H) + P_M(H). \quad (1)$$

Электростатическую компоненту можно представить как результирующую пондеромоторных сил и осмотического давления в слое и объеме электролита

$$P_Э(H) = F_n + P_0. \quad (2)$$

Пондеромоторная сила F_n связана с непостоянством электрического поля в направлении, нормальном к

поверхности тел, и дается в расчете на единицу площади поверхности:

$$F_n = \frac{\varepsilon \cdot E^2}{8\pi}, \quad (3)$$

$$\text{где } E = \frac{\partial \varphi_0}{\partial H},$$

ε – диэлектрическая проницаемость раствора; φ – потенциал поверхности. Осмотическое давление обусловлено неравномерным распределением ионов вблизи границы поверхностей.

$$\partial P_0 = k \cdot T \cdot \partial \sum n_i, \quad (4)$$

где n_i – число ионов в единице объема раствора; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Рассмотрим результирующую расклинивающего давления в различных условиях формирования структуры цементного геля, используя теоретические данные ряда авторов [3,4].

Молекулярная составляющая $P_M(H)$, обычно отрицательная, способствующая сближению частиц, может быть оценена выражением:

$$P_M(H) = -\frac{\partial W}{\partial H} = -\frac{A \cdot r}{12H^2}, \quad (5)$$

где W – энергия притяжения на единицу площади; A – константа Гамакера (для воды имеет порядок 10^{-20} Дж); r – радиус частицы.

$P_M(H)$ достигает своего максимума при ближней коагуляции 10^{-9} м. При расстояниях $10^{-5} \dots 10^{-6}$ м, что соответствует первоначальному состоянию цементной дисперсии, её вклад в формировании коагуляционного структурообразования минимален. В то же время электрическая компонента $P_Э(H)$, которая имеет большее дальное действие $10^{-5} \dots 10^{-6}$ м, зависящая от свойств жидкой среды, является положительной и препятствует утоньшению пленки жидкости. Исходя из этого электрическая составляющая должна быть рассмотрена для двух случаев.

1. Слой жидкости находится в середине между контактирующими телами (0,5 H), где концентрация ионов постоянна, то есть $\frac{\partial \varphi}{\partial H} = 0$; тогда ионная составляющая будет равна:

$$P_i(H) = \frac{\varepsilon}{8\pi} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial H} \right)^2. \quad (6)$$

2. Слой жидкости находится у поверхности частиц при постоянном потенциале поверхности,

то есть при $\frac{\partial \varphi}{\partial H} = 0$, тогда диффузная часть электрической составляющей будет равна:

$$P_d(H) = k \cdot T \cdot \Sigma n_i. \quad (7)$$

На основании изложенного составляем уравнение расклинивающего давления в функции расстояния до частиц.

$$P(H) = -P_M(H) + P_i(H) + P_d(H), \quad (8)$$

или:

$$P(H) = -\frac{A \cdot r}{12H^2} + \frac{\varepsilon}{8\pi} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial H} \right)^2 + k \cdot T \cdot \Sigma n_i. \quad (9)$$

Таким образом процесс дальней коагуляции (рис. 1а) с учётом расклинивающего давления, можно выразить неравенством:

$$P_i(H) + P_d(H) >> P_M(H). \quad (10)$$

При ближней коагуляции (рис. 1б) на более поздних этапах коагуляционного структурообразования процесс можно представить неравенством:

$$P_M(H) > P_i(H) + P_d(H). \quad (11)$$

В этом случае знак $P(H)$ может быть только отрицательным, указывающий на утоньшение пленки, а величина зависит от величины электрической компоненты.

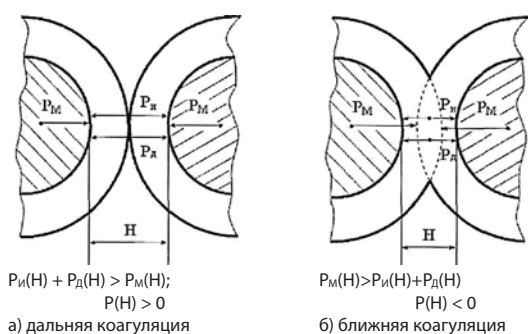


Рис. 1. Модель коагуляции цементных частиц с учётом расклинивающего давления

В работе [5] показано влияние переменных и постоянных электрических полей на взаимодействие частиц синтетических каучуков, диспергированных в алифатических спиртах и гексане, было найдено, что в полярных средах между частицами возникает притяжение. В результате образуются линейные агрегаты – цепочки, ориентированные вдоль силовых линий. Снятие электрического поля при фиксации частиц в неглубоком потенциальном минимуме приводит к распаду агрегатов или структур. При фиксации частиц в глубокой потенциальной яме такое явление не наблюдается. Исследования по изучению электрофореза и седиментации показывают, что деформированный ДЭС продуцирует свое электрическое поле, сфера действия которого часто на несколько порядков превышает сферу действия недеформированного ДЭС в тех же условиях. Эти факты подтверждают, что по окончании индукционного периода в явлениях схватывания может играть определенную роль ориентированная агрегация из-за поляризации ДЭС, а приложение внешнего поля может способствовать этим явлениям.

Действительно, при приложении внешнего поля диффузная составляющая $P_d(H)$, за счет снижения числа свободных ионов вдоль силовых линий поля уменьшается. Ионная составляющая $P_i(H)$ также уменьшается за счет снижения потенциала ДЭС. В этом случае, в зависимости от интенсивности внешнего поля, рассмотрим два возможных состояния:

а) ДЭС деформирован, внешнее поле является реакционным и экранирует потенциал поверхности. В результате, учитывая утоньшение пленки жидкости, приоритет имеет $P_i(H)$.

б) Внешнее поле имеет такую интенсивность, которая вызывает перезарядку поверхности и учитывая послед-

ствия перечисленные в п. а) можно представить модель положительного воздействия электрического поля.

Расклинивающее давление в этом случае будет равно:

$$P(H) = -P_M - P_i(H) + P_d(H). \quad (12)$$

Следовательно, максимальный эффект коагуляции по всей вероятности, может быть получен при обработке электрическим полем на более поздних стадиях коагуляционного структурообразования, когда частицы зафиксированы в глубокой потенциальной яме т. е. при максимальной $P_M(H)$. В рассматриваемых процессах коагуляции, при нормальных условиях величина диффузной составляющей $P_d(H)$ (осмотическое давление) зависит от концентрации электролита и температуры. Применение химических добавок в цементные системы доказывает правомерность данного процесса. Для того, чтобы снизить влияние электростатической компоненты $P_z(H)$, а в целом и расклинивающего давления, на начальной стадии коагуляции (дальней) в цементную систему необходимо ввести химическую добавку, в данном случае поверхностно-активные вещества (ПАВ), которая воздействуя на микро- и макроскопические уровни дисперсности структуры цементного зерна снижают величину поверхностного натяжения на поверхности раздела фаз (жидкость – твердое тело) и усиливают смачиваемость поверхности. Так как пондеромоторная сила F_p связана с непостоянством электрического поля, то при введении ПАВ она будет снижаться так же как и осмотическое давление, в результате чего влияние электростатической компоненты $P_z(H)$ уменьшается, что в свою очередь приведёт к уменьшению величины расклинивающего давления, а в целом и к уменьшению сил отталкивания тонкого слоя жидкости в зоне контакта частиц. Нетрудно предположить, что молекулы ПАВ, воздействуя на наружную часть диффузного слоя, состоящего из более рыхло расположенных ионов, снижая силы отталкивания между частицами, приводят в движение ионы прилегающие к внутренней обкладке двойного слоя, тем самым снимая фактор устойчивости с дополнительных участков поверхности частиц, а следовательно, создавая дополнительные активные места контактов частиц. Таким образом, анализируя процессы воздействия химических добавок и электрического поля на цементную систему можно сделать вывод: химические добавки в цементные системы необходимо вводить на ранней стадии коагуляционного структурообразования, а обработку цементных систем электрическим полем на более поздних стадиях. Время начала обработки электрическим полем должно соответствовать моменту начала индукционного периода, когда происходит интенсивное, частичное разрушение коагуляционной структуры в связи с интенсивной гидратацией. В этот момент во вновь сформировавшийся структуре под действием электрического поля, будет наблюдаться некоторое самоуплотнение цементного камня, что соответствует получению более плотной начальной структуры камня и приросту прочности.

Так как, в течении длительного времени, процесс коагуляции и гидратации в бетонных смесях проходит практически параллельно то необходимо более детально исследовать существующие явления и изменения которые может внести электрическое поле в механизм гидратации цемента в цементной системе при наличии в ней химических добавок.

Литература:

1. Дерягин Б.В. Свойства тонких жидких слоев и их роль в дисперсных системах. Выпуск 1. -М.: Стройиздат, 1973.
2. Абалакин В.А., Булат А.Д. и др. Способ приготовления бетонной смеси. Авторское свидетельство № 1735245 кл. С04 В 40/02. 1992.
3. Сычев М.М. Современные представления о механизме гидратации цемента. – М.: Труды ВНИИЭСМ, 1984. – 104 с.
4. Воробьев В.А., Комар А.Г. Строительные материалы. – М.: Стройиздат, 1976. – 475 с.
5. Иванов П.А. Легкие бетоны с применением зол электростанций. – М.: Стройиздат, 1986.-136 с.