



Клименко В.М.

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

ПРОЦЕССЫ ГИДРАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТА В БЕТОННЫХ СМЕСЯХ ПРИ НАЛИЧИИ ПАВ, НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

Рассмотрен механизм гидратации цемента в бетонных смесях, при наличии в них химических добавок, а также особенности действия гетерогенных реакций в цементных системах. Установлена роль электрокинетического потенциала при формировании коагуляционной структуры цементного геля, его влияние на прохождение электрокинетических явлений и физико-химических процессов, обусловленных возникновением кристаллогидратной структуры цементного камня.

Возможности повышения прочности бетона путём целенаправленного изменения структуры цементного камня в решающей степени зависят от изученности основных закономерностей процессов гидратационного твердения цемента в присутствии химических добавок, что в свою очередь требует понимания механизма гидратации при твердении минеральных вяжущих.

Процессы гидратационного твердения минеральных вяжущих веществ протекают по так называемому кристаллизационному механизму, сущность которого заключается в растворении исходных вяжущих с образованием растворов, пересыщенных относительно термодинамически устойчивых гидратных новообразований.

Для понимания механизма действия химических добавок необходимо учитывать прежде всего их влияние, во-первых, на вяжущее вещество как на источник создания пересыщения в растворе, во-вторых, на жидкую фазу – воду затворения, из которой выделяются новообразования, и, в третьих, на сами эти продукты гидратации. Это влияние чаще всего носит кинетический характер: под воздействием химических добавок изменяются скорость растворения исходных вяжущих, выделение и рост конечных или промежуточных продуктов гидратации из пересыщенных растворов. Это кинетическое воздействие обусловлено изменением состава жидкой фазы бетонной смеси, адсорбцией ряда химических добавок на границах раздела жидкое – твёрдое тело и, во многих случаях, химическими реакциями между вяжущими веществами либо продуктами их гидратации и химической добавкой.

Реакции с такими веществами связаны с переносом реагентов из объёма к поверхности, где происходит химическое превращение с отводом от неё продуктов реакции. Типичным примером таких реакций являются реакции, которые происходят в портландцементном клинкере.

Особенность гетерогенных реакций заключается в зависимости их скоростей от отношения между площадью фаз и их объёмом. Зёрна цемента, растворяясь в водной среде с химической добавкой создают ионную среду, жидкая фаза становится насыщена ионами, основные из которых Ca^{2+} , OH^- , SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ .

Экспериментально установлено [1], что молекулы химических добавок, в частности поверхностно-активные вещества, способны адсорбироваться на поверхности тел. На разнородных клинкерных минералах, составляющее

зерно цемента, этот процесс идёт по-разному в зависимости от природы ПАВ. По полученным экспериментальным данным Юнга В.Н. и Тринкера Б.Д., по адсорбционной способности в отношении лигносульфоната кальция (составляющего важнейшую часть СДБ) минералы располагаются в следующем порядке: $C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$

Следовательно, первыми будут диссоциировать на ионы минералы C_3A и C_4AF . Скорость растворения минералов C_3A и C_4AF повышает скорость растворения минералов C_3S и C_2S . В результате образуются гидратные оболочки, за счёт кулоновских сил, возникающих в процессе диссоциации. Это система открытая, поскольку как со стороны жидкости (диффузии ионов), так и со стороны твёрдого тела (приток свободных носителей из объёма твёрдого тела) существует взаимодействие с объёмом. Необходимо также отметить, что граничные водные растворы на поверхности твёрдого тела по толщине соответствуют двойному электрическому слою (ДЭС) и поэтому, свойства граничных слоёв – это свойства ДЭС. Ионы, входящие в состав твёрдой фазы (потенциалоопределяющий слой) и первый слой противоионов жидкой фазы, составляют адсорбционную часть ДЭС. Этот слой является в целом электронейтральным, количество ионов второго ряда не совпадают с числом ионов потенциалоопределяющего слоя, но недостающее количество зарядов располагается во внешней диффузной части ДЭС. Полярные молекулы (диполи) могут внедряться между твёрдой фазой и ионами жидкой фазы адсорбционной части ДЭС.

Такой структурно-неоднородный комплекс разнородных веществ называемый макромолекулой, способен к самостоятельному существованию в виде обособленного целого и определяет все основные свойства коллоидной и дисперсной систем. В состав макромолекулы входят (рис. 1): ядро – кристаллической структуры или аморфного строения, ДЭС из гидратированных ионов и диффузная часть двойного слоя из противоионов, толщина которого в зависимости от концентрации электролитов может изменяться в широких пределах. На границе адсорбционной и диффузной частей двойного электрического слоя (правее линии АВ на рис. 2) при движении жидкостей относительно поверхности ядра обнаруживается электрокинетический потенциал. Он играет важную роль при формировании коагуляционной структуры цементного геля, определяет сущность электрокинетиче-

ских явлений (связанных с поверхностной проводимостью цементных частиц) и физико-химических процессов, обусловленных возникновением кристаллогидратной структуры цементного камня.

Разность потенциалов в адсорбционной части ДЭС изменяется по линейному закону плоского конденсатора (рис. 2). Заряд диффузной атмосферы по абсолютной величине равен, а по знаку противоположен заряду поверхности так, что ДЭС в целом представляет собой электронейтральную систему, порождающую электрическое поле не выходящее за её пределы. Электронейтральность ДЭС – следствие равномерности системы, отсутствие потока ионов. Если заряд диффузной атмосферы меньше поверхностного заряда, то суммарный заряд оказывается отличным от нуля и порождает электрическое поле, выходящее за пределы диффузной атмосферы. Под влиянием этого поля появляются потоки ионов, в результате чего происходит обмен зарядов между объёмом и диффузной атмосферой. Ясно, что поверхностный заряд вызывает поступление к поверхности зарядов противоположного знака, что приводит к установлению электронейтральности ДЭС.

Строение диффузной атмосферы определяется тем, что её ионы участвуют в двух формах движения. Противоионы под влиянием электрического поля мигрируют к поверхности так, что их концентрация тем выше, чем ближе они к поверхности. Но этот градиент концентрации порождает диффузный поток ионов, направленный от поверхности в объём и стремящийся выровнять их концентрацию. В каждом сечении ДЭС суммарный поток ионов в равновесных условиях должен равняться нулю, то есть электромиграционные и диффузные потоки взаимокompенсируются в каждой точке ДЭС. Ионы, одноименно заряженные с поверхностью (катионы) отталкиваются от нее так, что их концентрация у поверхности понижена, диффузный поток катионов направлен к поверхности и компенсирует электромиграционный поток. Эти условия отсутствия потоков ионов, несмотря на наличие электрического поля и градиента концентрации, выполняются при единственной возможной связи между пространственными распределениями концентраций ионов и электрическим потенциалом в ДЭС, выражаемой согласно закону Больцмана формулой:

$$C^{\pm}(x) = C^{\pm} \cdot e^{\pm \frac{e\varphi(x)}{kT}} \quad (1)$$

где x – расстояние по поверхности; $C^{\pm}(x)$ и C^{\pm} – распределение катионов и анионов в диффузионном слое и в бесконечности; распределение электрического потенциала; e – величина заряда электрона; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

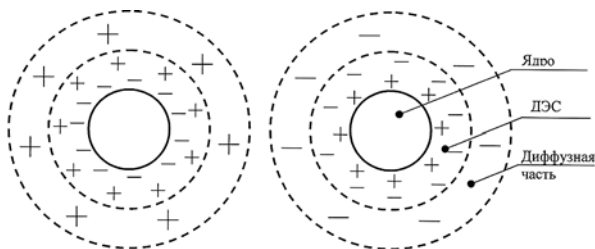


Рис. 1. Состав положительной и отрицательной макроструктуры

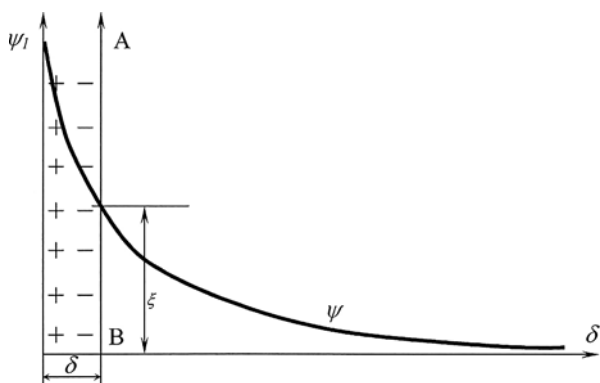


Рис. 2. Закон изменения потенциала двойного электрического слоя

Формула (1) позволяет выразить распределение плотности заряда в диффузной атмосфере через распределение потенциала. Для одновалентного иона можно записать:

$$p(x) = F[C^{+}(x) - C^{-}(x)] = FC^{ei} \cdot [e^{\tilde{\varphi}(x)} - e^{-\tilde{\varphi}(x)}]; \quad (2)$$

где $p(x)$ – объемная плотность электрического заряда; F – число Фарадея;

$$C^{ei} = C^{\pm}; \quad \varphi = \frac{e\tilde{\varphi}}{kT}.$$

Электрическое поле E порождается электрическими зарядами. В дифференциальной форме эта связь, установленная Пуассоном, принимает вид:

$$\epsilon \frac{\partial E}{\partial x} = 4\pi p(x). \quad (3)$$

Математическая запись уравнения Пуассона упрощается, если одномерность системы ρ и E зависит только от x . Из уравнения (3) следует, что приращение E на отрезке x обусловлено распределением на нем зарядов $\rho(x)dx$. Представляя $E(x)$ как градиент электрического потенциала:

$$E(x) = -\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial x}. \quad (4)$$

Из выражений (2), (3), (4) следует, что уравнение, определяющее распределение потенциала в диффузной части ДЭС так называемое уравнение Пуассона – Больцмана:

$$\epsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}}{\partial x^2} = x \sinh \tilde{\varphi}(x), \quad (5)$$

где $\sinh \tilde{\varphi} = \frac{(e^{\tilde{\varphi}} - e^{-\tilde{\varphi}})}{2}$ – гиперболический синус.

$$\lambda = \frac{8\pi \cdot e^2 C^{ei} N}{\epsilon kT}. \quad (6)$$

Решая уравнение (5) для изолированной слабозаряженной поверхности нетрудно показать, что потенциал падает примерно в e – раз на расстоянии x^{-1} , являющейся тем самым мерой толщины ДЭС.

С понижением концентрации, приведенная толщина ДЭС растёт по закону $(C^{ei})^{-1/2}$, а отсюда следует, что и потенциал электрического поля убывает по абсолютной величине с удалением от поверхности.

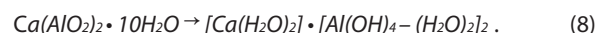
Согласно [3], на различных стадиях гидратации происходит соответствующее изменение электрокинетического потенциала, который определяет процесс протекания гидратации и свойства бетонной смеси. Поэтому есть смысл рассмотреть процесс гидратации основных минералогических комплексов, в последовательности их протекания.

Рассматривая схему гидратации трёхкальциевого алюмината C_3A отечественные исследователи отмечают, что структура $Ca_n(AlO_2)_{2n}CaO(C_3A)$ состоит из полиалюмооксальных цепей $-O-Al-O-Al-O-Al-$, раздвинутых внедрившимися между ними ионами кальция и кислорода. При гидратации основного C_3A , «лишние» молекулы CaO чрезвычайно активно взаимодействуют с водой, обнажая метаалюминатную структуру (в водной фазе твердеющего портландцемента соединения алюминия в течение первых шести часов аналитически не определяются).



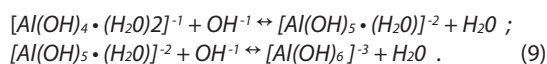
Эта структура активно гидратируется с образованием неустойчивого соединения $Ca(AlO_2)_2 \cdot 10H_2O$.

Последнюю формулу можно рассматривать как комплекс следующего строения:



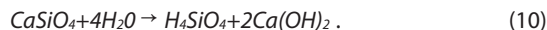
Ион $[Al(OH)_4 - (H_2O)_2]^{-1}$ по структуре и размерам близок иону $Al(OH)_6^{3-}$ устойчивого гексагидроксоалюмината кальция $Ca_3[Al(OH)_6]_2 \cdot [C_3AH_6]$. Поэтому ионы кальция могут координироваться вокруг иона аналогично структуре $Ca_3[Al(OH)_6]_2$, создавая тем самым на поверхности реликта C_3A избыточный положительный заряд. С ростом концентрации гидроксильных ионов может идти процесс замены молекул воды

в координационной сфере алюминатного иона гидроксильными группами:



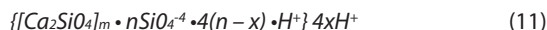
Таким образом, происходит компенсация положительного заряда, созданного координированными ионами кальция.

Рассматривая схему гидратации, двухкальциевый силикат C_2S , вступая в контакт с водой начинает медленно гидратироваться с образованием малодиссоциирующей ортокремниевой кислоты и гидроокиси кальция.

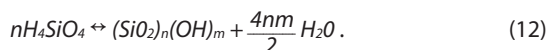


При этом часть молекул кислоты остается на поверхности клинкерного зерна, а остальное количество переходит в раствор. В результате диссоциации ортокремниевой кислоты, ускоряемой образующимися в растворе гидроксильными ионами, сообщая ей отрицательный заряд. Водородные ионы образуют наружную оболочку ДЭС.

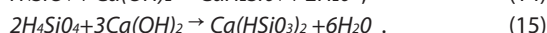
В начальный момент гидратации мицеллу $CaSiO_4$ аналогично можно изобразить так:



Наряду с процессом гидролиза ортосиликата кальция протекает процесс полимеризации очень неустойчивой ортокремниевой кислоты с образованием новой фазы, имеющей также отрицательный заряд:



С ростом концентрации ион, имеющий больший заряд, чем ион водорода, постепенно вытесняет его из диффузного и адсорбционного слоев, понижая электрический потенциал за счет образования гидросиликатов кальция. Суммарные процессы можно изобразить реакциями:



Процесс растворения ортосиликата кальция идет достаточно медленно. Это должно приводить к увеличению в начальный период отрицательного знака электрокинетического потенциала за счет появления всё новых молекул ортокремниевой кислоты на поверхности β – 2-х кальциевый силикат. По мере увеличения концентрации ионов кальция в растворе интенсивнее про-

текает процесс солеобразования, в результате которого формируются гидросиликаты кальция с компенсированными зарядами на поверхности. Величина электрокинетического потенциала уменьшается.

Абсолютная величина электрокинетического потенциала цементного камня определяет интенсивность протекания процессов гидратации. Падение потенциала во времени обуславливается изменением уменьшения скорости гидратации и экранированием поверхности клинкерных минералов гидратными соединениями, имеющими в определенных условиях практически электронейтральную поверхность. В зависимости от минералогического состава цемента суммарная скорость изменения электрокинетического потенциала может изменяться, так как на разных стадиях твердения превалируют процессы гидратации отдельных минералов (на ранних минерал C_3A , а на более поздних β – 2-х кальциевый силикат).

Следовательно, в гидратации портландцемента можно выделить существенную роль образования ДЭС в процессах гидратообразования и конденсации вяжущей дисперсии.

Таким образом при гидратации цемента бетонных смесей, при наличии в них химических добавок, большое значение имеет электрокинетический потенциал, который играет важную роль при формировании коагуляционной структуры цементного геля, а также определяет сущность электрокинетических явлений и физико-химических процессов, обусловленных возникновением кристаллогидратной структуры цементного камня.

Литература:

1. Хигерович М.И., Байер В.Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов. – М: Стройиздат, 1979. – 125 с.
2. Smekal A. Hausbuch der physikalischen und technischen mechanik. Bd 4.2 Hefte. Leipzig. 1931
3. Гильман Е.Д., Ларионов Э.М., Кокеткина Л.М. Исследование влияния постоянного тока на структуру и разовый состав цементного камня и цементно-песчанного бетона. – В сборнике: Вопросы прочности, деформативности и трещиностойкости железобетона. – Ростов-на-Дону: 1976. С. 136.
4. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. – М.: Наука, 1976. – 176 с.
5. Духин С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. – Киев: Наукова думка, 1972. – 186 с.

КВАРТИРИ ВІД ЛІДЕРА ДОВІРИ



dbk4.com.ua



(044 428 33 11) (044 428 27 17)

Ліцензія Міністерства регіонального розвитку та будівництва України серії АГ № 575139 від 22.03.2011 р.