

Чистяков В.В., д-р техн. наук., Шургая А.Г., Дорошенко Ю.М., канд. техн. наук, Гудіменко К.В.

ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ МІНЕРАЛЬНИХ В'ЯЖУЧИХ СИСТЕМ

Для вивчення кінетики структуроутворення застосовувалась розроблена И.Г.Гранковським [2] установка ПГ-1Р (рис.1). Дана установка дозволяє дослідити процес структуроутворення без порушення твердіючої системи. Вона складається зі звукового генератора ЗГ-10 (1), магнітно-електричного збуджувача коливаний (2), вимірюючої кювети (6), приймача коливаний (4), індикатору резонанса – осцилографа ЭО-7 (5).

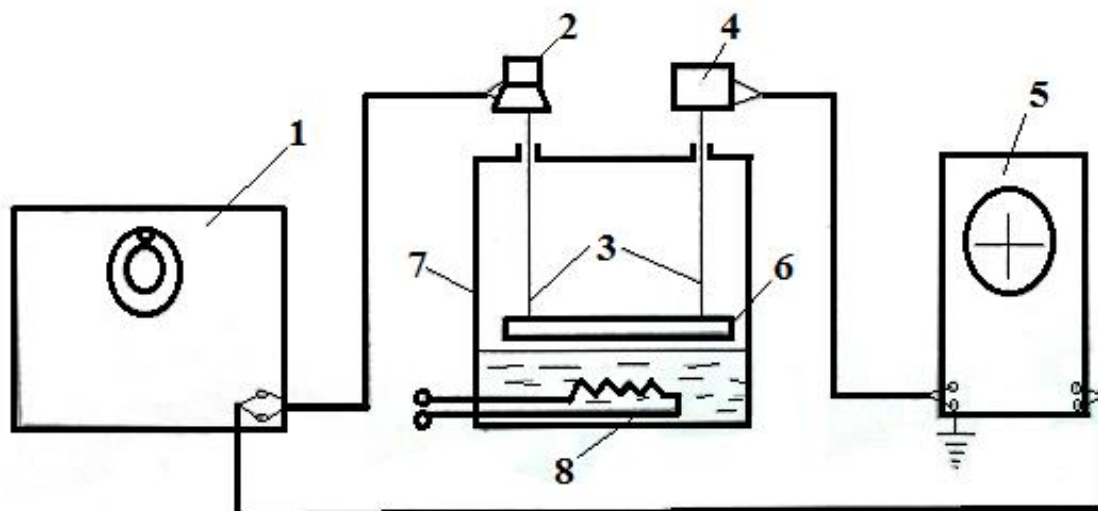


Рис. 1. Схема резонансної установки ПГ-1Р

1 – звуковий генератор; 2 – збудник коливаний; 3 – підвіска із склонитки; 4 – приймач коливаний; 5 – індикатор резонансу (електронний осцилограф); 6 – кювета з твердіючим цементом; 7 – термостат; 8 – електронагрівач

Зразок, що досліджується (цементне тісто) поміщується в кювету, яка виконана із листової латуні у вигляді пів циліндра довжиною 150 та діаметром 15 мм. Система “кювета – цементне тісто” підвішується на двох нитках (3) із скловолокна, з’єднаних зі збуджувачем та приймачем коливаний. За допомогою термостату (7) зберігається постійна вологість та температура. При необхідності можна імітувати режим пропарювання.

Зміною частоти сигналу, що задається (генератор 1), підбирається така частота, за якої на екрані осцилографу буде максимальна амплітуда сигналу. Це відповідає збігу власної частоти системи “кювета - цементне тісто” та сигналу, що задається. Так як власна частота коливань кювети залишається постійною, зміна амплітудно-частотних характеристик буде відображати структурний стан цементного каменю.

Резонансна частота твердіючої системи характеризує пружні властивості цементно-водної системи. Амплітудна характеристика пов'язана із диспергаційними і конденсаційними процесами гідратованої системи. Багаточисельними дослідженнями встановлена ідентичність та відповідність кількісних частотних характеристик та модуля швидкої еластичної деформації. Висока чутливість та простота установки дозволяють отримувати оперативну об'єктивну інформацію про кінетику структуроутворення твердіючої системи та направлено впливати на процес формування структури.

На установці П-1Р, розробленій І. Г. Гранковським, при дії, енергія якої на декілька порядків нижче значень, що викликає деструкцію, досліджені процеси формування дисперсної структури твердіючої цементної пасти. Даний метод ґрунтується на явищі резонансу пружних коливань дисперсної структури цементного тіста в діапазоні звукових частот $\omega = 500 - 1500$ Гц.

Частота резонансу зв'язана із пружністю системи наступною залежністю:

$$\omega = \frac{2}{n} \sqrt{\frac{a}{m}} \quad (1)$$

де, a – пружність системи; n – ступінь свободи; m – маса.

Найбільш істотний фактор, що забезпечує ріст пружних властивостей цементної пасти – це інтенсивність зв'язування гідратами води, кількість та структурний стан якої обумовлює зміну вказаних вище характеристик.

Амплітуда резонансу при коливаннях із в'язким опором визначається наступною нерівністю:

$$A_{рез} = \frac{P}{C\omega}, \quad (2)$$

де $A_{рез}$ - амплітуда резонансу; P – збурююча сила; C – сила демпфірування; ω – частота резонансу.

Виходячи з робіт Ландау та Ліфшица по механіці суцільного середовища, сила демпфірування при коливанні сферичної частки в рідині дорівнює:

$$C = \frac{2\pi}{3} \rho R^3 \frac{dV}{dt} + 3\pi R^2 \sqrt{2\eta\rho\omega} , \quad (3)$$

де R - радіус сфери; ρ – щільність; η – в'язкість рідини.

Підставивши значення C у вираз (2), отримаємо:

$$A_{рез} = \frac{P}{\left(\frac{2\pi}{3} \rho R^3 \frac{dV}{dt} + 3\pi R^2 \sqrt{2\eta\rho\omega}\right)\omega} . \quad (4)$$

Аналіз виразу (4) дозволяє зробити висновок, що при постійній збурюючій силі основний вплив на величину $A_{рез}$ створює величина зведеного радіуса часток, що характеризує дисперсність системи. Вплив в'язкості η дисперсійного середовища (рідкої фази цементної пасти) на декілька порядків нижчий, ніж розмір часток. Експериментальні дані підтвердили правомірність даного висновку.

Таким чином, даний метод дозволяє прослідкувати зміну дисперсності твердючої системи за величиною амплітуди резонансу $A_{рез}$. Підвищення значень $A_{рез}$ свідчить про підвищення дисперсності системи, а зменшення вказує на протікання агрегаційних та конденсаційних процесів.

Накопичення продуктів новоутворень призводить до збільшення чисельності та площі контактів в формуючій структурі, перекриття гелевих оболонок гідратів, зміни електричного поля часток. В результаті змінюється енергетичний стан твердючої системи, що відображається на термограмах.

Інтенсивність та характер структурних перетворень в'язучої системи обумовлені мінералогічним складом цементу, його дисперсністю, температурно-вологісними умовами твердіння. Регулювати даний процес можна із допомогою добавок електролітів, високодисперсних мінеральних речовин, оптимальних режимів тепловологісної обробки та ін.

Ряд добавок дозволяє виключити деструкцію формуючої дисперсії у

цьому інтервалі, що проявляється у зменшенні пружних властивостей цементної пасти та її розрідженні. Однак, слід відмітити, що у всіх випадках нами спостерігався характерний екстремальний перехід, що полягає у зміні дисперсності системи ($A_{рез}$), її енергетичного стану та ступеня гідроксилування міжфазової поверхні.

Оптимальні механічні впливи в періоди, що відповідають деструкціям системи, інтенсифікують та модифікують природні процеси які відбуваються – перехід кількісних змін в системі у якісно новий її стан. Слід відмітити, що розглянуті процеси відображають зародження та формування матриці, на основі якої розвивається конденсаційно-кристалізаційна структура – носій міцності.

Фізико-хімічні перетворення в метастабільних новоутвореннях взаємопов'язані із інтенсивністю гідратації цементу та напрямленістю процесів структуроутворення в'язучого. Зі збільшенням ступеня гідроксилування поверхні часточок цементно-водної дисперсії відмічається сповільнення швидкості гідратування. На стадіях утворення та розвитку колоїдних структур в результаті вказаних перетворень змінюється ступінь структуроутворення, хімічний потенціал та фізичний стан рідкої фази, що визначає інтенсивність взаємодії асоціатів, пружні властивості гідратуючої системи і колективний напрям енергетичних та концентраційних флуктуацій[1].

Була застосована резонансна установка П-1Р [2], на якій досліджувалася кінетика структуроутворення.

За допомогою установки П-1Р отримані кількісні характеристики структуроутворення твердіючої системи, модифікованої комплексною добавкою ШАГ (рис. 1).

При проведенні досліджень були використані наступні матеріали:
Цемент:

- Портландцемент - ПЦ І - 500-Н (ДСТУ Б В.2.7.-46-96) Балаклеївського заводу.

Добавка ШАГ, що складається:

- СП;
- гідрофобізатор;
- аерант;

- піногасник.

На рисунку 2 показані криві, що характеризують зміну пружних властивостей цементно-водної дисперсії. Чорна крива(1) – контрольний склад; червона крива (2) – з добавкою ШАГ.

Верхні дві криві характеризують зміну дисперсності твердючої системи, які свідчать, що на початкових стадіях тверднення у складі, який модифікований комплексною добавкою, фіксується більш інтенсивним процесом диспергації.

Дві нижні криві свідчать про те, що на початкових стадіях тверднення спостерігається сповільнений набір міцності.

Відразу після замішування в перші 30 хвилин фіксуються істотні процеси диспергування вихідних частинок цементу (збільшення значень $A_{рез}$) і

незначне збільшення пружних властивостей твердючої системи (крива $\Omega_{рез}$).

Надалі фіксується агрегаційних інтенсифікація в гідратуючій системі (зменшення $A_{рез}$) і спад пружних властивостей цементної пасти (крива $\omega_{рез}$, 70 хвилин). Спад пружних властивостей обумовлений розрідженням цементної пасти в результаті вивільнення раніше зв'язаної гідратної води. Цей період відповідає першій стадії структуроутворення.

На наступних етапах фіксуються циклічно повторюючі процеси диспергування і конденсації первинних гідратних новоутворень ($A_{рез}$) і пружних властивостей $\Omega_{рез}$ (пластичної міцності) твердючої системи.

У цей період зазначені вище процеси обумовлюють періодичну перебудову системи, що гідратується та призводить до збільшення міжфазової поверхні і ступеня гідроксилування гідратів [3-5]. На цьому етапі тверднення, коли формується і розвивається коллоїдна структура, ці процеси закладають основу матриці, яка формує в подальшому конденсаційно-кристалізаційну структуру.

Отже можна зробити висновок, що склад з комплексною добавкою характеризується збільшеними у 2-3 рази термінами тужавлення. Модифікований добавкою бетон характеризується зменшеною екзотермією, що запобігає виникненню температурних напружень і утворенню тріщин на початкових етапах твердіння.

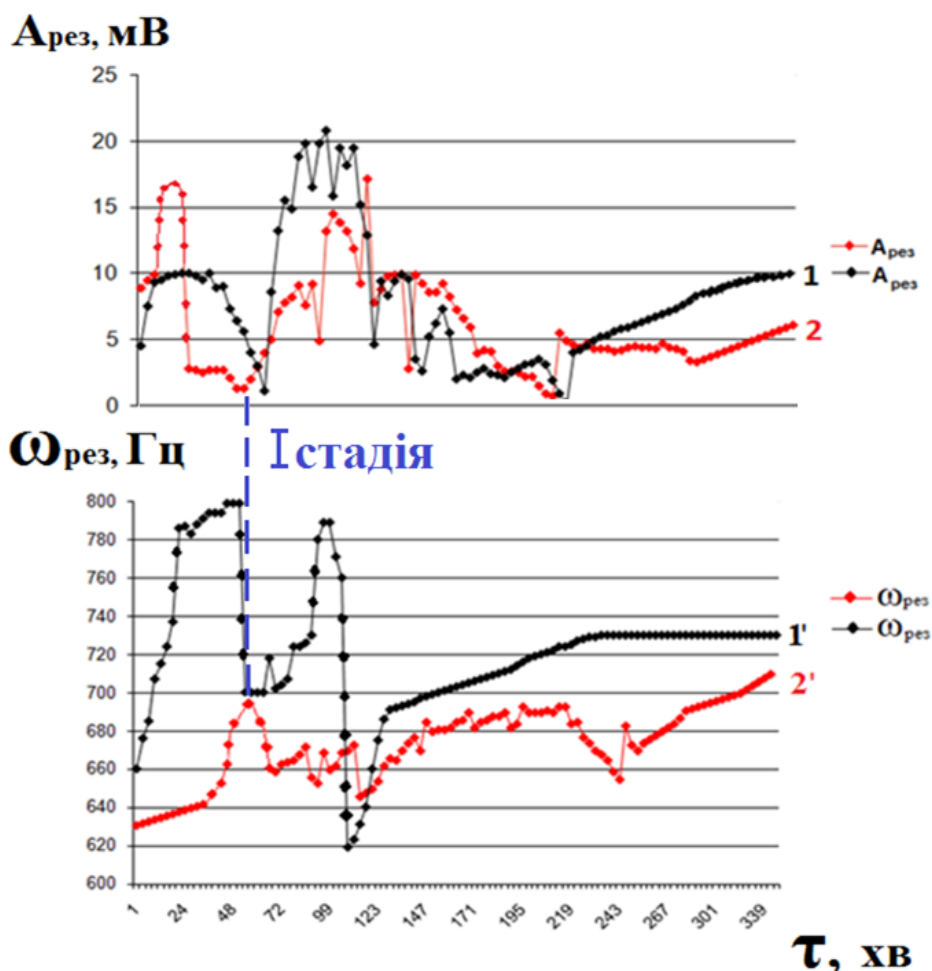


Рис. 2. Кінетичні криві структуроутворення цементно-водної дисперсії
 1 – без добавки, В/Ц = 0,3; 2 – з комплексною добавкою ШАГ, В/Ц = 0,216
 ωрез – частота резонансу, Гц; Арез – амплітуда резонансу, мВ

Література

1. Чистяков В.В. Физико-химические аспекты интенсификации процессов гидрато- и структурообразования минеральных вяжущих систем. - Киев, 1994. – 557 с.
2. Гранковский И.Г. Структурообразование в цементных вяжущих системах. - Киев: Наукова думка, 1984. – 299 с.
3. Чистяков В.В., Дорошенко Ю.М., Гранковский И.Г. Интенсификация твердения бетона.- Киев: Будівельник, 1988. – 118 с.
4. Гранковский В.Г., Чистяков В.В. Особенности гидротации и структурообразования портландцемента на ранних стадиях. // Журнал прикладной химии, - 1991.-Т. 54, N 1. – С. 15-20.
5. Чистяков В.В., Гранковский И.Г., Гоц В.И. Формирование структуры твердения шлакощелочного вяжущего. // Журнал прикладной химии.- 1986.- Т 59, N 3. – С. 590-595.