

Н. Н. РУДЕНКО, В. В. ПУНАГИН, Н. И. БЕЛОШИЦКАЯ (ВНУ им. В. Даля),
М. Х. СИДДИКОВ (Хорезмский педагогический институт)

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В АКТИВИРОВАННОЙ ЦЕМЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

Викладені основні положення теоретичного обґрунтування фізико-хімічних взаємодій в активованій цементній системі. Показано, що плин процесів гідратації і структуроутворення активованої цементної системи істотно відрізняється від процесів, що відбуваються в цементному тісті традиційного приготування. Виконані дослідження у визначеній мірі здатні пояснити механізми іонних взаємодій складного процесу структуроутворення активованих цементних систем.

Изложены основные положения теоретического обоснования физико-химических взаимодействий в активированной цементной системе. Показано, что течение процессов гидратации и структурообразования активированной цементной системы существенно отличается от процессов, происходящих в цементном тесте традиционного приготовления. Выполненные исследования в определенной мере способны пояснить механизмы ионных взаимодействий сложного процесса структурообразования активированных цементных систем.

The article enlists the main fundamentals of theoretical substantiation of physical and chemical interactions in the activated cement system. It has been shown that the course of the hydration and structure-forming processes of an activated cement system differs greatly from the processes, occurring in cement dough traditional design. The studies having been carried out are to a certain degree capable of explaining the mechanisms of ion interactions in the complex process of the structure-forming in the activated cement systems.

Проведенними дослідженнями доказана висока ефективність фізико-хімічної активації цементних систем бетонів високої прочності, а також бетонів з високими експлуатаційними властивостями. Фізико-хімічна активація цементної системи представляє собою високоінтенсивне вплив на її складові компоненти – цемент, мінеральний мікронаповнювач і хімічний оптимізатор структуроутворення. Експериментально встановлено, що перебіг процесів гідратації і структуроутворення активованої цементної системи суттєво відрізняється від процесів, що відбуваються в цементному тесті традиційного приготування. Несомненно, цей факт впливає на формування фізико-механічних характеристик бетонів на основі активованого вяжучого. С метою створення бетонів з заданими експлуатаційними властивостями проведені дослідження особливостей фізико-хімічних взаємодій в активованій цементній системі. При цьому враховується відоме положення про те, що розчинення є найважливішим фізико-хімічним процесом структуроутворення цементного каменю і бетону.

Обычно под термином «процесс растворения» понимается процесс, при определенных благоприятных обстоятельствах завершающийся исчезновением твердой фазы. Следует отли-

чать процессы растворения от процессов выщелачивания, имеющих место при гидратации цементных систем. Различие между растворением и выщелачиванием особенно четко проявляется при сравнении кинетических закономерностей обоих процессов. При растворении цементных систем имеет место физико-химический процесс, которому присущи особенности, характеризующиеся преобладанием диссоциации растворителя по сравнению с диссоциацией растворяющейся цементной системы. Управление такой системой возможно при одновременном учете химических свойств клинкерных минералов и физического процесса диссоциации воды под действием накопленной энергии в цементной системе.

В процессе физико-химических взаимодействий жидкой фазы с частицами активируемой цементной системы в первую очередь обогащаются ионами клинкерных минералов слои жидкой фазы, примыкающие к поверхности цементной частицы. С возрастанием концентрации и приближением ее к концентрации насыщения эти слои теряют способность воспринимать мигрирующие в жидкую фазу ионы, и поэтому дальнейшее растворение связано с отводом вещества из областей вблизи поверхностей растворения в основную массу жидкой фазы.

У поверхности реакции формируется очень тонкий слой насыщенного раствора, а скорость

реакции определяется диффузией вещества из этого слоя в основную массу растворителя. Согласно диффузионной теории гетерогенного взаимодействия Нернста, на поверхности раздела фаз весьма быстро достигается равновесие, а концентрация становится равной концентрации насыщения C_n . При слабой интенсивности перемешивания вблизи поверхности цементной частицы возникает неподвижный слой жидкости толщиной δ , в пределах которого концентрация изменяется от C_n до C – концентрации в основной массе раствора.

Толщина неподвижного слоя жидкой фазы цементного теста δ в зависимости от скорости перемешивания равна 5...100 мкм. При высокоинтенсивной физико-химической активации цементной системы предположение о неподвижности диффузионного слоя несостоятельно. Экспериментальные данные, приведенные в работе [1], свидетельствуют о движении жидкости на расстоянии порядка 0,1 мкм от твердой поверхности в процессе скоростного перемешивания.

При определении параметров активации различными авторами рассматривается коэффициент скорости реакции как функция скорости перемешивания. Однако установлено [2], что скорость перемешивания не эквивалентна понятию скорости обтекания. При перемешивании мешалкой жидкости, содержащей растворяющиеся твердые частицы, скорость вращения мешалки значительно отличается от скорости движения жидкости относительно твердых частиц. Скорость движения жидкости может на один-два порядка отличаться от скорости вращения мешалки, а может вообще не зависеть от числа ее оборотов.

Априори очевидно, что при любом значении скорости турбулентного потока у поверхности цементной частицы будет существовать ламинарный слой, препятствующий интенсификации процессов гидратации частицы. Следовательно, скорость взаимодействия цементной частицы с жидкой фазой лимитируется толщиной ламинарного слоя, зависящей от скорости турбулентного потока.

Для объяснения кинетики гидратации цементной системы использовано условие равновесия [2]

$$\frac{S_0 - S}{S_0} = \frac{C_n}{C'_n}, \quad (1)$$

где S – свободная поверхность гидратации; $\frac{S_0 - S}{S_0}$ – степень экранирования; C_n – концен-

трация новообразований экранирующего вещества в жидкой фазе; C'_n – концентрация, при которой поверхность цементной частицы полностью закрыта для гидратации.

Левая часть уравнения (1) справедлива для статических условий гидратации; в динамических условиях физико-химической активации цементной системы экранирование практически не наблюдается.

Общее уравнение кинетики гидратации активированной цементной системы имеет вид:

$$C_n = C'_n \left[1 - e^{-\tau \frac{pS_0 CK}{VC'_n}} \right], \quad (2)$$

где p – стехиометрический коэффициент пересчета от жидкой фазы к продуктам реакции гидратации; V – объем жидкой фазы.

В процессе гидратации цементной частицы происходит деформирование кристаллической решетки, особенно сильно наблюдающееся в поверхностном слое. Связи, удерживающие ионы, разрываются, и последние переходят в раствор.

Как известно, взаимодействие между частицами твердой фазы и жидкой фазой в цементной системе имеет электрическую природу и проявляется в виде ионного процесса. Внутри твердой частицы ионы с различными знаками уравновешены. На поверхности частицы вследствие нарушения кристаллической решетки в процессе активации такое равновесие не достигается, вследствие чего частица ведет себя как электрически заряженное тело.

Поверхность цементной частицы по своей природе имеет отрицательный заряд, под действием электрического поля группируя вокруг себя положительно заряженные ионы, находящиеся в жидкой фазе. С увеличением расстояния от частицы концентрация катионов уменьшается с некоторым увеличением количества анионов. Цементная частица после затворения цемента водой вместе с окружающей ее связанной водой образует мицеллу. Вблизи поверхности, где силы притяжения весьма велики, молекулы воды прочно связаны с поверхностью частицы, образуя ориентированный слой, не участвующий в движении жидкости. Этот слой адсорбированной воды представляет собой граничную фазу и рассматривается как единое целое с цементной частицей. Возникновение двойного электрического слоя на границе раздела жидкость затворения – негидратированная цементная частица происходит в присутствии ионных пар, образующихся вследствие диссо-

циации поверхностных молекул клинкерных мономинералов. Другими словами, механизм образования двойного электрического слоя обуславливается в основном существованием некомпенсированных систем на границе между двумя фазами: адсорбцией на поверхности цементной частицы диполей воды при одновременном переходе противоионов в жидкость затворения.

В активируемой цементной системе необходимо совместно рассматривать действие электрического поля и адсорбционных процессов, зависящих от электрического потенциала, поскольку сам процесс оказывает не только механическое воздействие, но и электрическую активацию атомов и молекул в образующихся гидратных комплексах или на их поверхностях. При этом в отдельных точках цементной системы возникает значительная по величине электродвижущая сила, вызывающая образование переменного электрического поля.

Как показали опыты, физико-химическая активация приводит к существенному повышению энергетического состояния частиц, выражающемуся в активизации ионных взаимодействий. При анализе процессов, происходящих при физико-химической активации цементных систем, учитывалась необходимость обеспечения устойчивости за счет сил межчастичного взаимодействия. Стабильность системы предполагает равенство химических потенциалов воды внутри и вне агрегатов.

В процессе активации электродвижущая сила действует преимущественно через прослойки воды, так как их проводимость выше проводимости агрегатов. При этом проводимость воды зависит от интенсивности процесса гидратации вяжущего.

Установленное в ходе экспериментальных исследований изменение направленности реакций гидратации цементных систем в зависимости от условий привело к необходимости детального исследования ионных взаимодействий. Согласно теории Дебая-Хюккеля, полнота взаимодействия в гидратирующейся цементной системе зависит от степени ее активности, которая определяется полнотой ионного взаимодействия.

В активированной цементной системе ввиду специфичности условий образуются комплексные макроионы, к которым, например, относятся $Al(OH)_4^-$, $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ [3].

Между зарядами, находящимися на отдельном макроионе, осуществляются сильные электростатические взаимодействия, не зависящие от концентрации этих макроионов. Кроме макроионов, в жидкой фазе содержатся малые ионы, которых должно быть достаточно для нейтрализации заряда на макроионах. Электростатические силы оказывают значительное влияние на химическое соединение макроионов с другими ионами. Отсюда вытекает необходимость подробного рассмотрения влияния электростатических сил.

Наиболее прямой подход к этой проблеме связан с вычислением потенциала электростатического поля, образованного зарядами макроионов, и расчетом электростатической составляющей свободной энергии, эквивалентной работе переноса зарядов на макроион. Неподвижные заряды рассматриваются как точечные с фиксированным положением. В этом случае места их расположения характеризуются бесконечным потенциалом, так как потенциал вблизи неподвижного заряда определяется как q/Dr' (r' – расстояние от заряда). Тогда эти места математически рассматриваются как особые точки.

Приведенные положения позволяют вывести дифференциальные уравнения для потенциала, соответствующие любому распределению физических границ и зарядов. Следует разделить жидкую фазу на несколько областей, в каждой из которых применимо уравнение Лапласа или уравнение Пуассона. Тогда решения этих уравнений зависят от условий, которым подчиняются соответствующие параметры на границах областей, где применяются данные уравнения.

Очевидно, что выполненные исследования в определенной мере способны пояснить механизмы ионных взаимодействий сложного процесса структурообразования активированных цементных систем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. – М.: Наука, 1970. – 904 с.
2. Семенов И. Н. Энергия и химический процесс / И. Н. Семенов, Р. В. Богданов. – Л.: Химия, 1973. – 112 с.
3. Руденко Н. Н. Тяжелые бетоны с высокими эксплуатационными свойствами. – Д.: Арт-Пресс, 1999. – 260 с.

Поступила в редколлегию 23.10.2005.