

Надежда Довнар
Владимир Плосконосов
Грестский политехнический институт

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИИ ДОБАВКАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вводимые в бетон электролиты, обладая полифункциональным действием, способны решить ряд важнейших технологических задач, однако их применение ограничивается из-за отсутствия стабильного положительного эффекта и, следовательно, надежного управления процессами трансформирования цементного теста в камневидное состояние. Это свидетельствует о неполном знании механизма действия добавок и факторов, влияющих на эти процессы в реальных условиях.

Учитывая, что наиболее полно механизм действия электролитов в процессах структурообразования изучен с точки зрения чисто химической кинетики, нами предпринята попытка дополнить эти представления физико-химическим аспектом, который в настоящее время разработан недостаточно.

С этой целью выполнен комплекс исследований поверхностных свойств цементных суспензий в растворах электролитов — солей щелочных и щелочноземельных металлов разной степени концентрации.

Изучение электроповерхностных свойств дисперсных систем, основанное на измерении величины электрокинетического потенциала, представляло особый интерес, поскольку величина и знак ξ -потенциала является единственно возможной количественной и качественной характеристикой распределения ионов на поверхности частиц и прилегающем слое раствора, по изменению которой можно судить об характере адсорбционных процессов и их роли в формировании структуры камня.

Параллельно с изучением влияния добавок на изменение ξ -потенциала проводились исследования их влияния на седиментационную устойчивость цементных суспензий, а также смачиваемость цементных порошков растворами добавок. Одновременно исследовались реологические характеристики цементных паст, затворенных электролитами, а также объемные изменения цементного теста в процессе формирования коагуляционной структуры, прочностные и структурные характеристики затвердевшего камня.

Цементные пасты и суспензии в опытах приготавливали на портландцементе и шлакопортландцементе.

Исследования показали, что в дистиллированной воде и слабых

растворах вводимых добавок частицы цемента имеют отрицательный заряд (ξ -потенциал для разных цементов равнялся ≈ -18 мВ...-22 мВ). Влияние электролитов с ростом их концентраций на знак и величину ξ -потенциала обуславливалось способностью ионов добавки к сверхэквивалентной адсорбции на границе раздела фаз и появлению зон устойчивости суспензии /электролитной пептизации/ при определенной концентрации добавки.

Из исследовательских электролитов явление перезарядки поверхности частиц наблюдалось лишь в растворах солей кальция. Введение же калиевых солей сопровождалось общей тенденцией падения величины ξ -потенциала до критических значений, соответствующих порогу коагуляции дисперсных частиц. Соли натрия менее ощутимо сказывались на величине и знаке заряда поверхности частиц цемента, что очевидно объясняется как малым размером одновалентного катиона Na^+ , неспособным сильно экранировать заряд поверхности при адсорбции, так и неспособностью солей натрия образовывать нерастворимые структурообразующие соединения, нейтрализующие заряд поверхности цементных частиц.

Анализ результатов седиментационной устойчивости суспензий и пенетрометрические исследования цементных паст с добавками выявили взаимосвязь наблюдаемых изменений свойств с изменениями ξ -потенциала под воздействием добавок. Значительное снижение скорости оседания цементных частиц, также как и пластификация цементного теста, имели место преимущественно в присутствии солей кальция. Это свидетельствует о том, что пептизирующее действие электролита и временная пластификация дисперсной системы являются следствием начальных поверхностных реакции ионного обмена в пределах двойного электрического слоя и проявления сил отталкивания между контактирующими частицами. Разобинные частицы после оседания образовывали осадки повышенной плотности. Так например, плотность осадка в растворе $CaCl_2$ в концентрации составила 46,9 %, в дистиллированной воде -40,2 %, в то время как в растворе K_2CO_3 -36,1 %.

Наблюдаемое разжижающее действие электролитов при пенетрометрических испытаниях являлось непродолжительным и, в зависимости от водосодержания теста, сохранялось в течение 10...30 мин, после чего наблюдался ускоренный рост пластической прочности.

Абсолютная величина эффекта пластификации зависела от количества воды в цементном тесте. Наибольшее значение она имела при мень-

ших значениях водосодержания, близких к нижнему пределу связности теста $\approx 0,1$ водоцементного отношения нормальной плотности/ и практически исчезала при верхнем пределе связности теста, равном 1,65 В/Ц нормальной плотности.

Пептизация флокулированных частиц цемента электролитами увеличивает площадь контакта жидкой и твердой фаз суспензии, что подтверждают и результаты исследований по кинетике смачиваемости цементных порошков растворами электролитов. Влагоемкость исследуемых систем (уплотненного столбика цементного порошка) при пропитке растворами электролитов-пептизаторов увеличивалась в 1,2 раза, в то время как скорость этого процесса определялась в большей степени положительной или отрицательной гидратацией составляющих добавки ионов, оказывавших влияние на подвижность молекул воды.

Повышение влагоемкости пропитываемых порошков, а также результаты исследования объемных изменений цементного теста сразу после затворения и к началу схватывания показали, что добавки, вызывающие пептизацию цемента, способствуют тем самым высвобождению зацементированного внутри агрегатов и адсорбированного на поверхности частиц воздуха и других газовых включений, проявлению за счет этого контракции теста, что приводит к увеличению его средней плотности. Увеличение средней плотности цементного теста при этом происходило до определенной степени, не превышающей 4,4...4,7 % от объема теста без добавки, после чего увеличение концентрации добавки не вызвало изменений средней плотности теста.

Опыты по определению средней плотности цементного теста с добавками и без них выявили снижение эффективности влияния добавок на прирост средней плотности цементного теста при повышении в нем содержания воды, вплоть до полного исчезновения этого эффекта при водосодержании, соответствующем верхнему пределу связности теста. Одновременно с этим уменьшалось и количество добавки, обеспечивающее максимальное уплотнение теста.

Выявленные особенности указывают на то, что при большом содержании воды в цементном тесте возможен самопроизвольный распад агрегированных частиц цемента и роль электролитов в этих процессах снижается.

Способность флокулированных частиц к самопроизвольному распаду /без участия электролитов/ при адсорбционном связывании воды поверхностью твердой фазы при больших значениях водосодержания в тесте обусловлена наличием в системе свободной и слабосвязанной

воды, стремящейся за счет разности в полярности и подвижности молекул перераспределиться, т.е. перейти с участков с более подвижными молекулами /толстых пленок/ в менее подвижные /тонкие пленки [1]. Проникновение свободной воды в места контакта частиц цемента способствует раздвижке последних и смачиванию внутренних поверхностей.

При малых же значениях В/Ц почти вся вода находится под влиянием поля активных центров поверхности и ее подвижность ограничена. Введение в этих условиях электролита, ионы которого способны к преимущественной адсорбции (в нашем случае ионы Ca^{+2}), приводит к концентрации в местах контактов ионов одного знака и образованию ДЭС в стесненных условиях. В результате сил электростатического отталкивания начинают преобладать над силами межмолекулярного притяжения и частицы цемента разобщаются.

Перераспределение жидкой фазы в тесте, удаление из него воздуха под влиянием добавок способствовало формированию более совершенной коагуляционной структуры и, как следствие, активизировало дальнейшие процессы твердения цемента. Результаты исследования структурной пористости и прочности затвердевшего цементного камня подтвердили это положение. Увеличение плотности коагуляционной структуры цементного теста под влиянием электролитов способствовало повышению плотности и прочности цементного камня. При исследовании этих характеристик полностью подтвердилась установленная в предыдущих опытах зависимость величины наблюдаемого эффекта от количества воды затворения, равно как и зависимость от этого же фактора необходимой дозировки добавки.

Выявление в исследованиях зависимости позволяют еще на стадии затворения смесей контролировать действие добавок-электролитов, осуществлять их выбор с помощью несложных и непродолжительных испытаний и более надежно прогнозировать получение заданных свойств бетона с добавками.

Литература

1. Связанная вода в дисперсных системах: Сборник трудов МГУ/ Под редакцией Киселева В.Ф. и Квилице В.И. 1970, вып. I. -165 с.