

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 624.012.4:666.972.165

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ЗОНЫ В БЕТОННОЙ СМЕСИ И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОАКТИВАЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

канд. техн. наук, доц. А.П. ШВЕДОВ
(Полоцкий государственный университет)

Исследуется вопрос повышения прочности бетона широко используемым воздействием на бетонные смеси различных полей, особенно электрических. Анализируются параметры электрического поля и характер его изменения, правильный выбор которых приводит к достижению максимальных результатов по подвижности бетонной смеси, а также прочности изделий из неё. Рассмотрено взаимодействие электрического поля с ионами в водоцементной среде. Показано взаимодействие электрического поля с образующимися в процессе гидратации ионами. Выполнены расчёты, раскрывающие механизм воздействия сил электрического поля на процессы, протекающие в начальный период взаимодействия цемента с водой.

Ключевые слова: бетонные смеси, прочность, водоцементная среда, электроактивация, межзёрненное пространство, процесс гидратации цемента.

Твердение бетонов – сложный химико-физический процесс. Типичными реакциями при этом являются реакции гидратации, протекающие с присоединением воды. Каждый минерал портландцемента, реагируя с водой, дает различные соединения. На первой стадии происходит разрушение молекулярной структуры частиц твердых веществ, разупорядочение движения молекул, распад системы на ионы.

Регулировать процесс структурообразования цементных композитов можно посредством применения различных технологических приемов. Один из них – активация твердения вяжущих – основан на взаимодействии компонентов обрабатываемых бетонных смесей с электрическим или магнитным полем различных характеристик и интенсивности. Анализ отечественного и зарубежного опыта показывает [1], что эффективно управлять процессами гидратации и структурообразования цементных композиций целесообразно на самых ранних стадиях взаимодействия цемента с водой. При этом активирование системы «цемент – вода» особенно эффективно проводить путем воздействия на её компоненты с наиболее структурно-чувствительной характеристикой в физико-химическом плане. Возможность регулирования параметров электрообработки, таких как напряженность поля, плотность тока, продолжительность обработки, позволяет управлять твердением и физико-механическими свойствами вяжущих материалов.

Основная часть. В бетонной смеси, находящейся между электродами, расположенными на расстоянии l друг от друга, к которым приложено переменное электрическое поле, ионы, образующиеся в результате реакций цемента с водой, в момент подачи поля получают ускорение, и их перемещение будет описываться следующим уравнением [2]:

$$m_i \cdot a_i = q_i \cdot \text{grad}U_y - \frac{q_i^2 \sqrt{\frac{\sum_i z_i^2 e_0^2 n_i e^{\frac{z_i e_0 \psi}{RT}}}{RT}}}{8\pi \epsilon \epsilon_0 RT \sqrt{\epsilon \epsilon_0 kT}} - q_i \frac{\psi_0 \left(1 - e^{-2ZF_i \sqrt{\frac{6\pi C_\infty}{\epsilon \epsilon_0 RT}}} \right)}{Z}, \quad (1)$$

где m_i – масса иона, кг; a_i – ускорение, получаемое ионом в момент подачи электрического поля, м/с²; q_i – заряд иона, Кл; $\text{grad}U_y$ – градиент напряжённости прилагаемого электрического поля, В/м; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость; ϵ_0 – электрическая постоянная $8,85 \cdot 10^{-12}$, Ф/м; k – константа Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); T – температура раствора, К; n_i – локальная концентрация; z_i – валентность иона; e_0 – заряд электрона, Кл; C_∞ – концентрация раствора, г-моль/л; Z – расстояние от поверхности цементной частицы до иона, находящегося в движении под действием электрического поля, в диффузном слое, м; ψ – электрический потенциал в точке нахождения перемещающегося в электрическом поле иона; ψ_0 – электрический потенциал на поверхности цементной частицы, В; R – газовая постоянная.

В результате возникающего периодического механического воздействия, создаваемого переменным электрическим полем, в установившемся режиме ионы и заряженные зерна заполнителя будут совершать вынужденные гармонические колебания с амплитудой, в соответствии с [3] равной

$$A(\omega) = \frac{q_0 E_0}{m \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2) + \frac{\eta^2 \omega^2}{m^2}}}, \quad (2)$$

где ω – круговая частота, с^{-1} ; η – коэффициент сопротивления среды (вязкость растворителя), Па·с.

Подвижность ионов можно определить на основе зависимости, приведенной в работе [4]:

$$\mu = c \cdot D = c \cdot \exp \left\{ -2 / h \sqrt{(2m_i (\Delta U - kT)) \cdot \Delta x} \right\}, \quad (3)$$

где $c = \text{const}$; D – вероятность (средняя) перехода через потенциальный барьер; ΔU – высота потенциального барьера (средняя); kT – энергия иона; Δx – ширина потенциального барьера (взята на уровне атомных расстояний: $\Delta x = 10^{-10}$ м); h – постоянная Планка.

В работе [4] также отмечается, что при температуре $+20$ °С вероятность (средняя) перехода через потенциальный барьер составляет $D = 0,4 \cdot 10^{-5}$, но она определяет диффузию ионов, оказывает решающее влияние на величину электропроводности и вносит свой вклад в скорость кристаллизации цемента (которая происходит в пространственных пределах образца от нанометра до микрометра).

Как показывает расчёт [2], при наложении электрического поля с $\text{grad} U_y$, равным 600 В/м, ускорение могут получить только ионы, находящиеся на расстоянии $2 \cdot 10^{-7}$ м и более, а это плёнки связанной воды (куда входит и диффузный слой). Это означает, что ионы, находящиеся на расстоянии $2 \cdot 10^{-7}$ м и менее, не могут под действием сил электрического поля удаляться от обладающих зарядом цементных зёрен. В таком случае они смогут перемещаться только в пределах эквипотенциальных поверхностей до момента получения энергии от электрического поля, необходимой для нахождения на более удалённой от цементного зерна эквипотенциальной поверхности.

Для перевода и поддержания вынужденных колебаний на более удалённой эквипотенциальной поверхности в системе с вязким трением должна быть затрачена определённая мощность – мощность потерь, так как она расходуется на преодоление сил сопротивления среды при колебаниях частиц и в конечном счёте превращается в тепло.

Средняя мощность потерь P_{II} в цементной системе объёмом V и расстоянием между электродами l определяется по следующей формуле:

$$P_{II} = \frac{nrq^2 U_0 \omega^2 V}{2m^2 l^2 \left[(\omega_0^2 - \omega^2) + \frac{\eta^2 \omega^2}{m^2} \right]}. \quad (4)$$

Как видно, поглощение энергии будет иметь резонансный характер, а её величина достигнет максимального значения при круговой частоте $\omega \approx \omega_0$.

Отсюда следует, что для проведения электроактивации путём перемещения ионов с менее удалённой на более удалённую от поверхности цементных частиц эквипотенциальную поверхность или разрушения дефектных структур необходима энергия электрического поля определённого режима и с определённой частотой.

Для определения эквипотенциальных поверхностей, т.е. расстояния от цементного зерна до поверхностей с ионами, необходимо определить расстояние между ионами.

Согласно [5], концентрация ионов в диффузном слое сольватной оболочки будет равна:

$$C_k = C_{\infty} e^{\frac{z_k F_a \psi}{RT}}; \quad (5)$$

$$C_a = 2C_{\infty} e^{-\frac{z_a F_a \psi}{RT}}, \quad (6)$$

где C_k и C_a – соответственно концентрация катионов и анионов, г·ион/м³; z_k и z_a – валентность катионов и анионов соответственно.

С учётом значения ψ [2] имеем:

$$C_k = C_\infty e^{\frac{z_k F_a}{RT} \psi_0} e^{-2z F_a} \sqrt{\frac{6\pi C_\infty}{\epsilon \epsilon_0 RT}}; \quad (7)$$

$$C_a = 2C_\infty e^{-\frac{z_k F_a}{RT} \psi_0} e^{-2z F_a} \sqrt{\frac{6\pi C_\infty}{\epsilon \epsilon_0 RT}}. \quad (8)$$

По величине радиуса цементной частицы и расстоянию Z от неё до эквипотенциальной поверхности определяем

$$S_{\text{эк}} = 4\pi(R_{\text{част.}} + Z)^2, \quad (9)$$

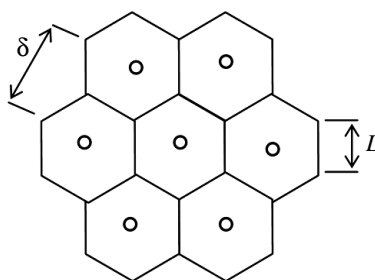
где $S_{\text{эк}}$ – площадь эквипотенциальной поверхности, м^2 ; $R_{\text{част.}}$ – радиус цементной частицы, м .

Ионы равномерно распределены на эквипотенциальной поверхности, расстояния между ними равны, как и силы взаимодействия, поэтому они находятся в равновесном состоянии. В этом случае на каждый ион приходится одинаковая площадь эквипотенциальной поверхности

$$S_i = \frac{S_{\text{эк}}}{\kappa}, \quad (10)$$

где S_i – площадь, приходящаяся на один ион, м^2 ; κ – количество ионов на эквипотенциальной поверхности.

Ионы на эквипотенциальных поверхностях должны располагаться на равных расстояниях друг от друга, что возможно при их расположении в центре шестиугольников, на которые условно разделим эквипотенциальную поверхность (рисунок).



**Расположение ионов
на эквипотенциальных поверхностях**

Площадь шестиугольника, в центре которого находится ион, равна

$$S_i = 1,5 \cdot L^2, \quad (11)$$

где L – длина сторон шестиугольников, в центре которых находятся ионы (см. рисунок).

Как видно из рисунка, расстояние между ионами составит

$$\delta = 2 \cdot L \cdot \sin 60^\circ. \quad (12)$$

Количество ионов на эквипотенциальной поверхности (n) можно найти из условия, что $1 \text{ г-ион}/\text{м}^2$ – это $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов, поэтому на эквипотенциальной поверхности

$$n = C_{\kappa(a)} 6,02 \cdot 10^{23} \cdot S_{\text{эк}} = C_{\kappa(a)} 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4\pi (R_{\text{част.}} + Z)^2. \quad (13)$$

С учётом (7) и (8)

$$n_k = C_\infty 6,02 \cdot 10^{23} 4\pi (R_{\text{част.}} + Z)^2 e^{\frac{z_k F_a}{RT} \psi_0} e^{-2z F_a} \sqrt{\frac{6\pi C_\infty}{\epsilon \epsilon_0 RT}}; \quad (14)$$

$$n_a = C_\infty 6,02 \cdot 10^{23} 4\pi (R_{\text{част.}} + Z)^2 e^{-\frac{z_k F_a}{RT} \psi_0} e^{-2z F_a} \sqrt{\frac{6\pi C_\infty}{\epsilon \epsilon_0 RT}}. \quad (15)$$

С учётом приведенных выше зависимостей определяем расстояние на эквипотенциальных поверхностях между заряженными ионами:

$$\delta_k = 2\sin 60^\circ \sqrt{\frac{1}{1,5C_\infty \cdot 6,02 \cdot 10^{23} e^{-\frac{z_k F_a \psi_0}{RT}} e^{-2z_k F_a} \sqrt{\frac{6\pi C_\infty}{\epsilon \epsilon_0 RT}}}}; \quad (16)$$

$$\delta_a = 2\sin 60^\circ \sqrt{\frac{1}{3C_\infty \cdot 6,02 \cdot 10^{23} e^{-\frac{z_a F_a \psi_0}{RT}} e^{-2z_a F_a} \sqrt{\frac{6\pi C_\infty}{\epsilon \epsilon_0 RT}}}}. \quad (17)$$

В соответствии с законом Кулона одноимённые заряды на эквипотенциальной поверхности отталкиваются друг от друга с силой, равной

$$F_k = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 \delta^2}. \quad (18)$$

При наложении электрического поля в случае, если сила, действующая на ион в электрическом поле, превысит кулоновскую силу отталкивания, ионы могут сближаться друг с другом. При равенстве этих сил они будут находиться в положении равновесия.

Приравняв кулоновскую силу отталкивания и силу, действующую на ион, находящийся в электрическом поле, получаем

$$q_i \text{grad} U_y = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 \delta^2}. \quad (19)$$

Так как рассматриваются одноимённые ионы, то их заряды равны, а расстояние между ними

$$\delta = \sqrt{\frac{q}{4\pi \epsilon \epsilon_0 \cdot \text{grad} U_y}}. \quad (20)$$

Расстояние между ионами, представленное в (20), определяется на момент равновесного состояния, т.е. силы, действующие на ионы в электрическом поле, равны силам электростатического отталкивания. Поэтому для определения расстояний между ионами можно использовать выражения (16) и (17).

Находим расстояние Z до эквипотенциальных поверхностей, на которых электрическое поле определённой напряжённости будет приводить в движение находящиеся на них ионы:

$$(Z)_k = -\frac{\ln\left(\frac{RT}{z_k F_a} \psi_0 \ln \frac{12\pi \epsilon \epsilon_0 \cdot \text{grad} U_y}{2,03 \cdot 10^{23} q_k C_\infty}\right)}{2F_a \sqrt{\frac{65C_\infty}{\epsilon \epsilon_0 RT}}}; \quad (21)$$

$$(Z)_a = -\frac{\ln\left(-\frac{RT}{z_a F_a} \psi_0 \ln \frac{12\pi \epsilon \epsilon_0 \text{grad} U_y}{18,06 \cdot q_a C_\infty}\right)}{2F_a \sqrt{\frac{65C_\infty}{\epsilon \epsilon_0 RT}}}. \quad (22)$$

Расчёт с использованием зависимости (20) показывает, что градиент напряжения, необходимый для приведения в движение ионов (катионов), находящихся на границе диффузного слоя, должен иметь значение, равное $1,35 \cdot 10^{13}$ В/м, а для анионов – $2,37 \cdot 10^{10}$ В/м. Такие величины напряжённости электрического поля в практике производства работ не используются. Не используются такие величины напряжённости и при различных методах электроактивации.

При использовании меньших величин напряжённости силы электрического поля будут воздействовать только на ионы, находящиеся в межзёрненном пространстве. Или на более поздних стадиях процесса твердения, когда заряд цементной частицы уменьшится, носителями электричества, возмож-

но, смогут стать и ионы, расположенные ближе к поверхности цементной частицы. Но до начала схватывания в процессе электропроводности будут участвовать ионы, находящиеся в межзёрненном пространстве. Так как при неравновесном нелинейном процессе выделение новообразований происходит в этой зоне [5], то электрическое поле определённых параметров и режимов сможет влиять на процессы, протекающие в межзёрненном пространстве до начала схватывания, то есть активизировать эти процессы.

Заключение. Бетонная смесь, в отличие от традиционных растворов электролитов, содержит цементные зерна, которые при взаимодействии цемента с водой получают постоянный по знаку, но переменный по величине электрический заряд. Величина заряда изменяется во времени и изменяет характер электрического поля, прикладываемого к бетонной смеси извне. Причём в переносе энергии электрического поля принимают участие только те ионы, которые находятся на определённом расстоянии от цементной частицы. Это расстояние в процессе взаимодействия цемента с водой постоянно изменяется. Изменения происходят и во времени, и в пространстве, поэтому их необходимо учитывать в процессах, связанных с использованием электрической энергии для регулирования процессов, происходящих в бетонной смеси в период твердения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заяханов, М.Е. Повышение эффективности вяжущих и бетонов электромагнитной активацией : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / М.Е. Заяханов ; Вост.-сиб. гос. технол. ун-т. – Улан-Удэ, 2004. – 38 с.
2. Шведов, А.П. Параметры электрического поля, используемые при электроактивации цементных систем / А.П. Шведов // Сб. ст. по материалам Междунар. науч.-техн. конф., посв. 100-летию со дня рождения И.Н. Ахвердова и С.С. Атаева, Минск, 2016 г. – Минск, 2016. – С. 248–252.
3. О влиянии обработки пенобетонной смеси переменным электрическим полем на свойства пенобетона [Электронный ресурс] / Е.М. Щербань [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 1.
4. Галанов, Е.К. Исследование электропроводности цемента М400 в процессе гидратации и кристаллизации / Е.К. Галанов, В.Я. Соловьёва // Изв. Петерб. гос. ун-та путей сообщ. – 2015. – Вып. 4. – С. 101–107.
5. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона / И.Н. Ахвердов. – М. : Стройиздат, 1981. – 465 с.

Поступила 07.10.2016

THE CONDUCTIVE ZONE IN THE CONCRETE MIX AND THE MECHANISM ELECTRIC ACTIVATION OF CEMENT SYSTEMS

A. SHVEDOV

To increase the strength of concrete widely used impact concrete mix of different fields, especially electric. The parameters of the electric field and the nature of its changes at their correct choice achieve maximum results on the mobility of the concrete mix and strength of products. This paper considers the interaction of electric field with charged ions in water environment. The proposed explanations of the interaction of electric fields generated in the hydration process of ions. Calculations explaining the mechanism of action of the force of the electric field on the processes occurring in the initial period of interaction of cement with water.

Keywords: concrete mixture, strength, water cement environment, electroactivity, intergranular space of the hydration process of cement.