

Мальцев Василий Терентьевич

Mal'cev Vasiliy Terent'evich

Профессор/professor

Ростовский государственный строительный университет

RGSU, city Rostov-on-Don.

Ткаченко Геннадий Алексеевич

Tkachenko Gennadiy Alekseevich

Профессор/professor

Ростовский государственный строительный университет

RGSU, city Rostov-on-Don.

Мальцев Николай Васильевич

Mal'cev Nikolay Vasil' evich

Доцент/docent

Ростовский государственный строительный университет

RGSU, city Rostov-on-Don.

Власенко Ирина Викторовна

Vlasenko Irina Victorovna

Ассистент/assistant

Ростовский государственный строительный университет

RGSU, city Rostov-on-Don.

E-mail: 7ta7ta@mail.ru

О влиянии электрического поля и гелеобразующих присадок на структуру пенобетонов и их свойства

About influence electric field and gelling form additives on structure of foam concrete and their properties

Аннотация: Работа посвящена обобщенному анализу проводимых исследований по влиянию электрического поля и органических гелеобразующих присадок на свойства пенобетонов. Показано, что пропускание электрического поля, частотой близкой к резонансной колебаний частиц вяжущего или введение в шликерную массу гелеобразующих компонентов ведут к значительному повышению физико-механических характеристик пенобетона.

The Abstract: This study is devote for general conduct research by influence electric field and organic gelling form additives on structure of foam concrete. You can see that transmission of electric field, the frequency near to resonance vibrations particles astringent or introduction in mixture of components gelling form give to significant improving the physical and mechanical characteristics of foam concrete.

Ключевые слова: Пенобетон, влияние, свойства, поле, модификаторы.

Keywords: Foam concrete, influence, properties, field, modifier.

Пенобетонные смеси на стадии формирования — сложные многофазные системы, состоящие из жидкой, газообразной и твердой фаз, значительно отличающихся по своим объемным характеристикам: минералы цементного клинкера, продукты их гидратации и наполнители.

Основной задачей исследований по получению достаточно пористого и прочного материала является предотвращение, а точнее торможение, процесса гравитационного фазового разделения пенобетонной смеси до момента начала твердения, с одной стороны, и получение сотовых перегородок в материале с высокими физико-механическими характеристиками — с другой. Решение поставленной задачи может быть в основном сведено к следующему;

1) использование в качестве наполнителя силикатного или другого материала малой плотности;

2) повышение степени дисперсности газообразной и твердой фаз;

3) повышение вязкости жидкой фазы, через которую протекает процесс фазовой дифференциации смеси;

4) применение физических методов воздействия на пенобетонную смесь в процессе ее формирования, ускоряющих химическое взаимодействие между ее компонентами и вяжущим, в конечном итоге, ведущие к повышению вязкости среды и ускоренному формированию твердого жесткого скелета пористого материала;

5) применение таких ПАВ и присадок к смеси, которые обеспечивали образование прочного слоя на поверхности пузырьков газа, предотвращающего или тормозящего их коалесценцию с последующим ускорением фазового разделения.

Если разработке первых пунктов уделялось большое внимание исследователей, о чем говорят многочисленные публикации, то в некоторой тени остаются последующие. В связи с этим сделана попытка провести теоретический анализ, получивший экспериментальное подтверждение, по влиянию электрического поля на процесс формирования структуры пенобетона [1,2] и присадок к смеси реагентов, способных при возрастании их концентрации к гелеобразованию [2,3]. Образование геля повышает вязкость раствора, в связи с чем уменьшает скорость фазового разделения и агрегации пузырьков газа, демпфирует внутренние напряжения, проявляющиеся в результате контракции, в формирующемся твердом каркасе пенобетона.

Влияние электрического поля на формирование структуры и свойств пенобетоноидов. Сырьевая шликерная смесь бетонов представляет собой систему, состоящую из частиц клинкерных минералов, продуктов их гидролиза и гидратации, тонкого наполнителя, газообразной и жидкой составляющей. Последняя, как известно, является сложным по составу щелочным электролитом. Наличие в растворе ионов, полярных молекул воды, отрицательно заряженных твердых частиц, прежде всего клинкерных минералов, не оставят индифферентными процессы, протекающие в этой многофазной системе, к приложенному электрическому полю. Характер протекающих процессов, очевидно, будет связан с его частотой.

Постоянное электрическое поле может приводить не только к сквозному транспорту носителей зарядов-ионов, но и к поляризации дисперсной среды, в частности молекул воды, и компонентов дисперсной фазы — частиц вяжущего и наполнителя.

С одной стороны, щелочная среда при достаточной ионной проводимости бетонных смесей при определенных условиях позволяет реализовать электролитическое разложение воды на водород и кислород с непосредственным получением газообразных смесей. С другой стороны, молекулы воды полярны, а твердые частицы вяжущего и силикатного наполнителя

относятся к ионопроводящим диэлектрикам. Поляризация дисперсной фазы и дисперсной среды в постоянном электрическом поле может приводить наряду с их химическим сродством к дополнительному диполь-дипольному взаимодействию, способствуя ускорению реакции гидролиза и гидратации клинкерных минералов и упрочнению поверхностных связей между образующимися кристаллогидратами, тем самым способствуя стабилизации пенобетонных смесей и повышению механических характеристик конечного продукта.

Несколько иной характер будет носить влияние переменного электрического поля на формирование структуры бетона вообще, а пенобетона в частности.

Электрокинетическая устойчивость тонкодисперсных систем обусловлена размерами частиц дисперсной фазы и наличием одноименных поверхностных зарядов, а в случае гидрофильных систем — дополнительным наличием гидратных оболочек. Эти факторы препятствуют в конечном итоге их агрегации. Увеличение скорости агрегации продуктов гидратации минералов цементного клинкера может способствовать увеличению скорости набора прочности строительных растворов и бетонов, особенно в первоначальный период. Последнее обстоятельство представляется важным при формировании изделий из пенобетона, так как приводит к уменьшению скорости их фазовой дифференциации.

Известно, что при взаимном контакте частиц дисперсной фазы на них действуют два вида сил противоположных по знаку: F_E — кулоновские (дальнодействующие), F_D — дисперсионные (близкодействующие), по своей природе приближающиеся к химическим. Они определяют соответственно два вида энергии взаимодействия: E_K , E_D (рис. 1).

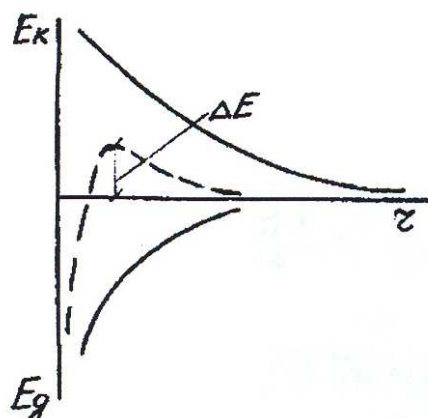


Рис. 1. Энергетическая диаграмма взаимодействия двух частиц (r — расстояние связи между частицами)

Последняя является причиной агрегации. Интегральный энергетический барьер (ΔE) препятствует объединению частиц в более крупные агрегаты. Соответственно в агрегации могут участвовать частицы, имеющие кинетическую энергию больше, чем ΔE . Решение поставленной задачи сводится к увеличению числа таких частиц, что может быть достигнуто пропусканием через дисперсную систему электрического тока определенной частоты.

Переменное электрическое поле вызовет вынужденные колебания роста их кинетической энергии. В связи с этим особый интерес представляют электрические поля такой частоты, которые вызвали бы колебания наибольшего числа частиц с наибольшей амплитудой. При этом следует отметить, что вынужденные колебания частиц всех трех видов контактов между ними в высококонцентрированных дисперсных системах, по классификации П.А. Ребиндера, приведут к наиболее прочным — «фазовым», т.е. по площадям их граней и соответственно к

росту взаимной адгезии. Движение заряженной частицы дисперсной фазы в периодическом поле можно описать известным дифференциальным уравнением вынужденных колебаний:

$$m(d^2x/dt^2) = -cx - \mu(dx/dt) + Q_0 \sin ft, \quad (1)$$

где m — масса частицы; c — коэффициент, характеризующий жесткость среды, в данном случае сжимаемость жидкой фазы; μ — коэффициент, учитывающий ее вязкость; Q_0 , f — амплитуда и частота возмущающей силы, в данном случае периодического электрического поля.

Решение (1) в приложении к поставленной задаче дано в [1]. Отметим, что максимальные значения амплитуды вынужденных колебаний частиц будут наблюдаться на частотах, удовлетворяющих равенству: $f_2 = 3/(4\beta r)$, где β — коэффициент сжимаемости жидкой фазы, равный для воды $4,91 \cdot 10^{10}$ Н-1·м²; ρ — плотность твердой фазы, принимаемая для цемента равной $3 \cdot 10^3$ кг/м³; r — размер частиц твердой фазы, для цемента лежащие в интервале $5 \cdot 10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-4}$ м.

Расчет показывает, что наиболее эффективное воздействие на физико-химические процессы, протекающие в строительном растворе можно ожидать на частотах электрического поля, лежащих в интервале $50 \div 320$ кГц. С учетом гидратации частичек вяжущего и их возможностей агрегации, связанных с увеличением размеров и массы, а также значительной вязкости растворов высококонцентрированных дисперсных систем, эффективные частоты могут оказаться значительно меньшими рассчитанных теоретически.

Проверку принципиальной возможности реализации электрохимического способа получения газобетона проводили с использованием 3-позиционного газогенератора (электролизера), выполненного из полимерного диэлектрика с электродами из нержавеющей стали, песчано-цементного раствора, содержащего 1% твердой фазы пенообразователя «Пеностром».

Для приготовления раствора с $V/T = 0,32$ использовали цемент марки 400 и кварцевый песок с $M_{кр} = 1,1$.

В целом проведенные исследования подтвердили принципиальную возможность электрохимического получения газобетона при плотности тока $j \approx 4,5$ мА/см² и времени его пропускания до 30 мин. При этом были получены образцы со средней плотностью до 1290 кг/м³, пористостью до 50 %, характеризующиеся пределом прочности при сжатии до 5 МПа.

Существенным недостатком метода, исключающим его перспективность, является необходимость в дополнительном механическом перемешивании смеси, так как газо-выделение происходит только лишь на электродах.

Для исключения процесса перемешивания растворов пенобетонов и изучения влияния постоянного электрического поля на протекающие процессы при формировании их структуры проведены исследования при замене 10% кварцевого песка углистой фазой (тонко молотый уголь, сажа). Эти материалы характеризуются электронной проводимостью и соответственно их частицы, находящиеся в смеси, могут играть за счет поляризации одновременно роль обоих электродов, обеспечивая частичное объемное газовыделение. В качестве пенообразователя использовали ПО-ЗНП. Пенобетонную массу с исходной вязкостью 260 — 235 мм выдерживали под полем при начальной плотности тока $j = (3 \div 4,5) \cdot 10^{-3}$ А/см² в течение 30 мин с последующим пропариванием и 7-суточном твердении при атмосферных условиях.

Поляризация внешних металлических электродов за счет выделявшейся на них и заземленной раствором газовой фазы приводили в конечном итоге только лишь к небольшому росту (до 1 %) пористости пенобетона.

Исследования применимости рабочей гипотезы по влиянию высокочастотного электрического поля на процессы формирования структуры и физико-механические свойства пенобетонов проводили на основе предварительно вспененных цементно-песчаных растворов с использованием тех же материалов и в таком же соотношении, что и в последнем случае на постоянном. Отформованные образцы выдерживали под 1

полем при начальной плотности тока $j \approx 7 \cdot 10^{-4}$ А/см² в течение 2 часов, т.е. до начала схватывания смесей.

Полученные объемные и прочностные характеристики пенобетонов, прошедших после обработки высокочастотным полем стадии пропаривания в течение 12 часов и 7-суточного атмосферного твердения, представлены на рис. 2.

Учитывая, что исследования проводили с использованием цемента и тонкого наполнителя, принадлежащим разным партиям, изменения указанных свойств приведены в относительных единицах по отношению к контрольным образцам, не подвергавшимся воздействию электрического тока.

Анализ представленных графических зависимостей $(\Delta R/R_0) \cdot 100\%$ и $(\Delta V/V_0) \cdot 100\%$ от частоты электрического поля показывает, что в интервале частот 103÷104 Гц наблюдается максимальное возрастание прочности образцов на сжатие (до 150%) при относительно малом (до 2,5 %) уменьшении пористости. На этих частотах максимальное число частиц участвует в колебательном движении.

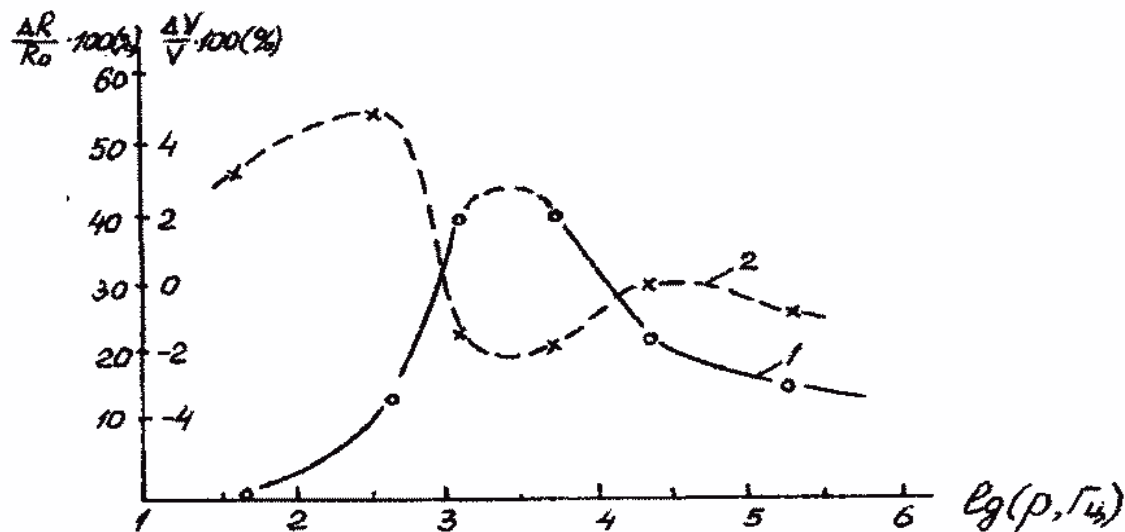


Рис. 2. Относительное изменение прочности при сжатии (1) и пористости (2) пенобетонов от частоты электрического поля (p)

Таким образом, приведенные экспериментальные данные в принципе согласуются с основными положениями рабочей гипотезы.

Положительное влияние высокочастотного механического вибрирования на свойства бетонов без детального рассмотрения протекающих при этом процессов отмечалось ранее многими исследователями. Так, например, в работах И.П. Артемова, В.А. Китайцева и др. впервые апробировано воздействие механических колебаний звуковой частоты (200 — 800

Гц) на физико-механические характеристики ячеистых бетонов, позволяющее увеличить прочность цементного камня на 40 — 50%. Причем, как отмечается ими, эффект активации возрастает с увеличением интенсивности и частоты колебаний.

Анализируя сущность двух видов высокочастотного вибрирования бетонной массы, следует отметить их одновекторный характер, связанный с вынужденными колебаниями, с максимальной амплитудой частиц определенной массы и размеров. Однако применение высокочастотного электрического поля исключает из технологической цепочки сложные по конструкции механические вибраторы звуковой частоты или другие преобразователи электрических колебаний в механические.

Влияние органических гелеобразующих компонентов на формирование и свойства пенобетонов. Повышения качества смесей и физико-механических свойств пенобетонов можно ожидать при добавлении в сырьевую смесь присадок, уменьшающих поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкость — газ, с одной стороны, и повышающих устойчивость пенообразования во времени — с другой. Такими компонентами могут быть вещества органической природы с достаточно большой молекулярной массой и способные при малых концентрациях образовывать гели. При этом следует отметить, что увеличение концентрации пенообразователя (ПО) на основе их пены и устойчивости не всегда приводит к ожидаемому результату. Исследования по влиянию концентрации пенообразователей: ПО — ЗНП, ПО — БНП, Murosap на поверхностное натяжение (σ) водных растворов и цементной вытяжки показали, что уменьшение σ и его стабилизация наблюдаются при концентрациях 0,5 — 2 (масс %) ПО. Увеличение концентрации ПО сверх 2% приводит к обвальному разрушению пены при начальной высокой ее кратности. Это связывается нами с процессом солубилизации, обусловленным образованием замкнутых гидрофобных мицеллообразных структур с расположением молекул воды в их центральной части, что приводит к истончению межфазных перегородок.

В качестве органических добавок к растворам ПО, способных влиять на их свойства, использовали мочевины ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), тиомочевину $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$, казеин и желатин. Последние, близкие по природе, относятся к высокотемпературным соединениям — белкам — и способны уже при малых концентрациях образовывать гели.

Проведенные исследования показывают, что первые проявляют поверхностную активность понижая при концентрациях 1—2 % поверхностное натяжение на 2; 0,5 Н/м соответственно. Однако пены при их присутствии во всем интервале концентраций от 0,25 до 4% характеризуются малой устойчивостью, разрушаясь в течение 3 — 5 мин.

Иной характер носит влияние казеина и желатина на свойства раствора. При их 1—2 % содержании наблюдается повышение σ на 4 — 8 %, и практически 2-кратное — вязкости растворов, но при этом значительно возрастает устойчивость пены. При экспозиции 12 мин при 1 % их содержании объем связанной в пену жидкой фазы составлял примерно 50 %, оставаясь в дальнейшем неизменным. В случае с желатином при концентрациях свыше 2 % генерировать пену путем прохождения растворов под вакуумом через фильтр Шотта уже не представлялось возможным.

Таким образом, несмотря на некоторую отрицательную поверхностную активность, введение в состав сырьевой смеси пенобетонов казеина и желатина может играть роль стабилизирующего фактора пены, как на начальной стадии формирования изделий, так и свойствах конечного продукта. Химическое связывание воды в кристаллогидраты минералами цементного клинкера автоматически ведет к росту их концентрации в растворе и гелеобразованию. Дополнительное образование последних может демпфировать механические напряжения в пенобетоне, связанные с контракцией и разрывом оплошности межпузырьковых перегородок, коалесценции пор и последующей фазовой дифференциации пенобетонной смеси.

Проведенные исследования показали, что уже при концентрациях до 0,15 % от твердой фазы прочность образцов пенобетонов возрастает более чем на 40 % при несущественном 2 % росте плотности.

Таким образом, на основании вышеизложенного материала обработку растворов пенобетонных смесей электрическим полем определенной частоты и введение в шликерную массу гелеобразующих компонентов можно отнести к методам, ведущим в значительному повышению физико-механических характеристик пенобетонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мальцев В.Т., Невский В.А., Мальцев Н.В. О потенциальном влиянии тока высокой частоты на устойчивость тонкодисперсных систем, Известия РГСУ. — 2001.— № 6. — С. 207 — 209.
2. Мальцев НВ. и др. Электролитическое разложение водной составляющей высококонцентрированных дисперсных систем // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Строительство-2002». — Ростов н/Д, 2002. — С. 123 — 124.
3. Мальцев Н В., Измалкова Е.В., Ткаченко ГА. О влиянии добавок коллоидных веществ на повышение стабильности пеномасс // Там же. — С. 62 — 63.