Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
1985, т.105

УДК 621.317.39

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТАМПОНИРУЮЩИХ СИСТЕМ ПО ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

С.Н.АФАНАСЬЕВ, Л.А.ТЕРЕШЕНКО, И.Л.ЭБЕРЛИНГ

Исследование кинетики структурообразования тампонирующих систем от момента их затворения до набора окончательной прочности является весьма сложной задачей [I, 4, 5].

В статье рассмотрена возможность изучения структуры вяжущих систем во времени по измерению падения электропроводности системы на всех стадиях ее существования. Методически теоретические исследования были построены на изучении и анализе закономерностей кинетики гидратации и структурообразования тампонирующих систем. Экспериментальные исследования проводились с использованием стандартных методик определения свойств тампонажного камня [2, 3], а также оригинальных методик, позволяющих оценивать кинетику структурообразования тампонирующих систем на всех стадиях гидратации по изменению электропроводности.

В результате серии предварительных экспериментов было установлено, что процесс твердения вяжущих может быть объективно изучен с помощью непрерывного измерения электропроводности затворенных смесей на частоте I0 кГц.

Автоматически записываемая кривая структурообразования тампонажного камня (рис.I) является интегральным выражением непрерывно происходящих и накладывающихся один на другой физико-химических процессов растворения, гидратации, коагуляции и кристаллизации. Восходящая ветвь характеризует нарастание электропроводности при процессе растворения вяжущего вещества. Точка резкого изменения крутизны кривой характеризует окончание I стадии структурообразования – стадии интенсивной гидратации. К концу стадии происходит коагуляция образовавшихся в растворе коллоидных частиц и образуется пространственный каркас коагуляционной структуры, в которую входят покрытые гидратными новообразованиями частички клинкера.

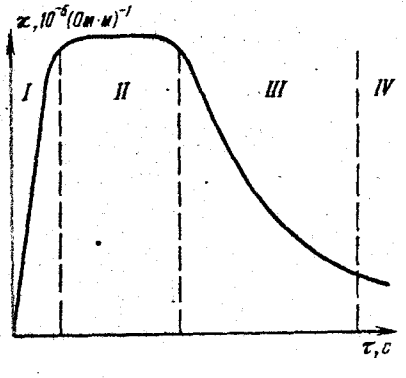


Рис.1. Кривая изменения электропроводности в процессе структурообразования тампонажного камня

Пологий характер кривой, образующей плато, указывает на резкое замедление роста электропроводности. Плато характеризует II стадию процесса структурообразования - коагуляционную.

На II стадии развивается пространственная коагуляционная структура. Процессы структурообразования и гидратации на этой стадии замедлены, хотя в результате гидролитического распада клинкерных минералов образуется большое количество свободных ионов в начале стадии, чем и обусловлен некоторый подъем кривой электропроводности. Наличие плато на кривой указывает на стабилизацию структуры. Замедление процесса структурообразования на II стадии можно связать с образованием вокруг цементных зерен оболочек из продуктов гидратации цементов, которые препятствуют дальнейшему поступлению воды к непрогидратировавшим частицам клинкера.

Нисходящая ветвь кривой указывает на падение электропроводности. Участок кривой от плато до точки перегиба характеризует конденсационно-кристаллизационную стадию процесса структурообразования - III стадию. Пройдя точку перегиба, кривая выполаживается. На III стадии образуется пространственный каркас кристаллизационной структуры. Коагуляционные контакты развиваются в кристаллизационные. Именно этот момент и определяется иглой Вика как начало схватывания.

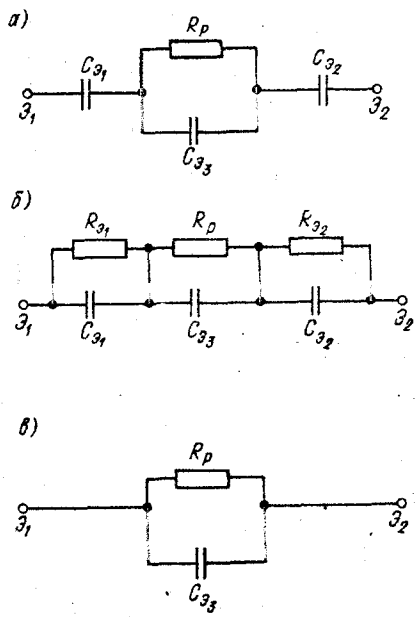


Рис.2. Эквивалентные схемы измеряемых цепей: а и б - при наличии свободной воды и напряжении $U \leqslant 50$ мВ и $U \geqslant 50$ мВ соответственно, в - без свободной воды и $U \geqslant 50$ мВ

$C_{э1}$ и $C_{э2}$ - емкости двойного слоя электродов; $C_{ээ}$ - межэлектродная емкость; $R_{э1}$ и $R_{э2}$ - эквивалентные сопротивления электродных процессов; $R_р$ - сопротивление раствора быстросхватывающей смеси

IV стадия характеризуется нарастанием прочности тампонажного камня, которое происходит за счет обрастания основного кристаллизационного каркаса и развития новообразований внутри него с созданием внутренних напряжений, в результате которых наблюдаются деструктивные явления в виде спадов прочности, отмеченных при испытаниях быстросхватывающихся тампонирующих смесей. При дальнейшем твердении деструктивные явления не наблюдаются. Электропроводность асимптотически приближается к нулю.

Запись процесса твердения тампонирующей смеси имеет характерный срыв при амплитудах переменного напряжения сигнала на электродах более 70 мВ. Это объясняется тем, что постепенное прекращение процесса гидратации и уменьшение связей приводит к вырождению проводника второго рода, так как свободный электролит исчезает по мере связывания свободной воды. Интенсивность процесса падает и подавляется электролизом, вызываемым увеличением напряжения выше уровня 50 мВ. Нормальная кривая кинетики структурообразо-

вания (рис.I) снимается при напряжении на электродах $U_э < 50$ мВ.

Эквивалентная схема (рис.2) построена на основании представлений классической кондуктометрии и предположения, что затвердевшая тампонирующая система подобна проводнику второго рода. В момент исчезновения свободной воды по мере стабилизации структуры сопротивление на электродах $R_{э1}$ и $R_{э2}$ увеличивается до бесконечности, а емкость двойных слоев $C_{э1}$ и $C_{э2}$ по мере ухода гидратированных ионов стремится к нулю.

Исходя из предложенной модели, наибольший интерес представляет регистрация сопротивления тампонирующей системы $R_р$. В связи с этим рабочая частота должна быть достаточно высокой, чтобы пренебречь влиянием $C_э$. Действительно, полное сопротивление цепи $э_1 - э_2$ приближенно

$$\frac{1}{\omega C_{э1}} + \frac{1}{\omega C_{э2}} + \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{R_р^2} + \omega^2 C_{ээ}^2}} = Z_{ээ},$$

и, так как ω достаточно велико, $1/\omega C_{э1}$ и $1/\omega C_{э2}$ стремятся к нулю. Следовательно,

$$Z_{ээ} = 1\Big/\sqrt{\frac{1}{R_р^2} + \omega^2 C_{ээ}^2}\ .$$

Конструктивно обеспечивается соотношение $C_{ээ} \ll C_{э1} \simeq C_{э2}$. Поэтому можно выбрать такую частоту, при которой $1/\omega C_{э1} \simeq 1/\omega C_{э2}$ и весьма малы по сравнению с $Z_{ээ}$. В то же время $1/R \gg \omega^2 C_э^2$, и в этом случае $Z_{ээ} \approx R_р$. Эта частота практически находится в пределах 10 кГц.

Устройство работает следующим образом. Датчик - пара электродов - погружается в исследуемый раствор вяжущих, включается генератор сигнала и регистрирующий самописец. Сигнал, пропорциональный изменению сопротивления исследуемого образца в процессе его твердения, через датчик сравнивается с опорным сигналом от магазина сопротивлений, в дифференциальном индуктивном мосте усиливается усилителем, детектируется по активной составляющей кольцевым фазовым детектором и записывается регистрирующим прибором.

Генератор должен обеспечивать режим питания электродов и фазового детектора. Общая мощность генератора $P_\Sigma = P_э + P_д$, где $P_э$ и $P_д$ - мощность электродной и детекторной цепей. Известно, что $P = UI$ (здесь U и I - напряжение и ток в цепи). Так как $P = U^2/R$, то $P_\Sigma = U_{P_э}^2/R_р + U^2/R_д$. Подставив числовые значения, имеем $P_\Sigma = 275 \cdot 10^{-6}$ Вт. Если принять измерительную схему в виде обычного четырехплечего моста (рис.3), то по условию равновесия $U_{R_р = 0} = 0$.

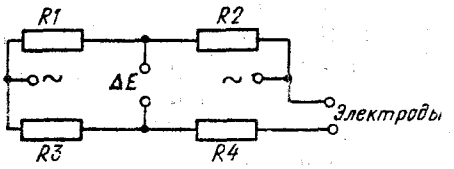


Рис.3. Схема включения электродов в измерительную сеть
R_1, R_2, R_3 и R_4 - сопротивления моста

Общее выражение для передаточной функции

$$U_{вых} = U_1 \frac{R_1}{R_1 + R_2} - U_1 \frac{R_4 + R_р}{R_4 + R_р + R_3}$$

или

$$U_{вых} = U_1\left(\frac{1}{2} - \frac{R + R_Р}{2R + R_Р}\right),$$

откуда выходное напряжение $U_{R_Р=\infty} = U_1/2$.

Данная схема является наиболее удобной в эксплуатации, так как позволяет легко менять параметры и обладает минимальными фазовыми искажениями. Введем условно $R_Р = kR$, тогда

$$U_{вых} = U_1\left(\frac{1}{2} - \frac{1 + K}{2 + K}\right),$$

где k – коэффициент, определяющий сжатость кривой.

Рассмотрим поведение передаточной функции для диапазона k = 0,1÷10 при R, равном 10, 100 и 1000 Ом. Для удобства расчета запишем

$$U_{вых} = U_1\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\frac{1}{1+K}+1}\right) \quad и \quad 1\Big/\left(\frac{1}{1+K}+1\right) = A.$$

Расчет показал, что использование электродов с начальным $R_Р$, резко отличным от R, нежелательно, так как $U_{вых} = E(R_Р)$ попадает в область малой крутизны передаточной функции и работа в области, выходящей за пределы 0,1 < k < 10, приводит к резкому ухудшению записи и затрудняет дешифровку кривой.

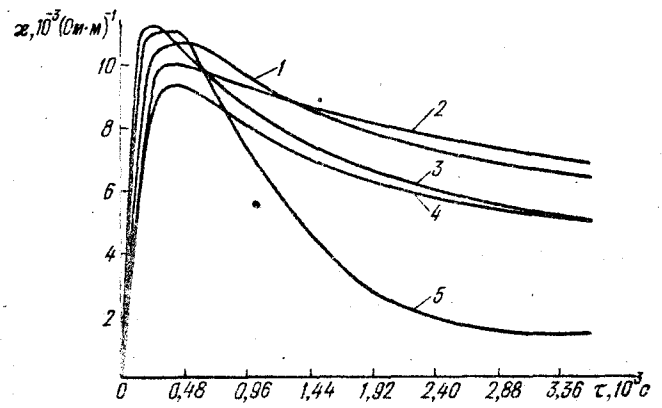


Рис.4. Кривые электропроводности быстросхватывающихся смесей

1 – основной состав (50 % глинистого цемента и 50 % гипса); 2, 3, 4 и 5 – основной состав с добавкой соответственно 10 % мелкодисперсного железа, 5 % тонкоколотого силикагеля, 0,1 % гексаферрита бария и 5 % $Ca(OH)_2$

Четыре стадии кинетики структурообразования наблюдаются у различных тампонирующих систем, но в зависимости от состава применяемых материалов форма кривой структурообразования и продолжительность стадий меняется. Это видно на примере ранних стадий структурообразования глиноземистого цемента и полуводного гипса, быстросхватывающихся смесей с различными добавками (рис.4).

Изучение кривых изменения электропроводности тампонирующих систем на переменном токе позволяет определять влияние на кинетику структурообразования вида вяжущих материалов, вида добавок и их количества, концентрации дисперсной фазы, а также стадии структурообразования, на которой необходимо проводить активацию тампонирующей системы с целью управления ее конечными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глыбин В.С. Технология дорожного цементобетона. М., Высшая школа, 1972.

2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М., Высшая школа, 1973.

3. Данюшевский В.С., Толстых И.Ф., Мильштейн В.М. Справочное руководство по тампонажным материалам. М., Недра, 1973.

4. Любимова Т.Ю., Ребиндер П.А. Исследование кристаллизационной структуры твердеющих минеральных вяжущих веществ в зоне контакта с заполнителями методами сканирующей электронной микроскопии. ДАН, 1971, т. 201, № 5.

5. Шпынова Л.Г. Микроструктура и прочность портландцементного камня. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1966.