УДК 666.94.536.6

Глава 6.
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЦЕМЕНТЫХ СИСТЕМАХ

Горленко Николай Петрович

д.т.н., профессор

Саркисов Юрий Сергеевич

д.т.н., профессор

Лотов Василий Агафонович

д.т.н., профессор

Зубкова Ольга Александровна

к.т.н., доцент

Шепеленко Татьяна Станиславовна

к.х.н., доцент

Дебелова Наталья Николаевна

к.т.н., доцент

Аннотация: рассмотрены отдельные экспериментальные методы фиксации колебательных свойств в процессе структурообразования в системе «цемент-вода», а именно, метод амплитудно-частотных характеристик, метод цифровой технологии, метод дифференциальной микрокалориметрии. Выявлено, что волновые свойства могут проявляться как на ранней стадии формирования тонкокристаллической структуры вяжущего, так и в более поздние сроки структурообразования. Показано, что в основе механизма наблюдаемых эффектов лежит генерация электромагнитных колебаний различной частоты и интенсивности, возникающих в результате процессов диспергирования, гидратации цементных частиц и формирования кристаллической фазы новообразований. Приведены расчеты собственных частот колебаний в твердеющей системе.

Ключевые слова: колебательные процессы, цемент, диспергирование, гидратация, кристаллизация, структурообразование

OSCILLATORY PROCESSES IN CEMENT SYSTEMS

Gorlenko Nikolay Petrovich

Sarkisov Yuri Sergeevich

Lotov Vasily Agafonovich

Zubkova Olga Aleksandrovna

Shepelenko Tatyana Stanislavovna

Debelova Natalia Nikolaevna

Abstract: some experimental methods for fixing vibrational properties in the process of structure formation in the "cement-water" system are considered, namely, the method of amplitude-frequency characteristics, the method of digital technology, the method of differential microcalorimetry. It is revealed that the wave properties can be manifested both at the early stage of the formation of the fine-crystalline structure of the binder, and at a later stage of structure formation. It is shown, that the mechanism of the observed effects is based on the generation of electromagnetic vibrations of various frequencies and intensities resulting from the processes of dispersion, hydration of cement particles and the formation of the crystalline phase of neoplasms. Calculations of the natural frequencies of vibrations in a hardening system are given.

Key words: vibrational processes, cement, dispersion, hydration, crystallization, structure formation

Введение

Твердение системы «цемент-вода» представляет собой сложный нелинейный физико-химический процесс, сопровождающийся эндо- и экзо-эффектами, фазовыми превращениями, конкуренцией химических реакций различной природы, чередованием структур, характеризующихся различными

реологическими и деформативными свойствами [1-3]. Все эти преобразования могут служить источниками колебательных процессов при самоорганизации цементной композиции.

Согласно современным представлениям, низкочастотные колебания в вяжущей дисперсии генерируются на стадии формирования тонкокристаллической структуры [4]. При этом предполагаются возникновение и гибель динамически развивающихся кинетических образований, количественное накопление которых приводит к новым качественным изменениям в цементной системе. Кроме того, одним из компонентов в системе «цемент-вода», ответственного за такие явления как колебания различных физических, физико-химических свойств, генерация различных по частоте электромагнитных излучений, является вода. Например, известны экспериментальные данные колебания температуры, плотности, диэлектрической проницаемости и т.д. [5-7] в водосодержащих системах. При наличии возбуждающих факторов регистрируется генерация, например, электромагнитных колебаний в области низких частот. Так, акустическая эмиссия имеет импульсный характер, и энергия отдельного импульса составляет 10^{-5} – 10^{-9} Дж [8].

Так как механизм процессов структурообразования может быть связан, в том числе, с генерацией колебательных процессов в системе «цемент-вода», то имеет интерес рассмотреть известные методы, позволяющие регистрировать их в твердеющих системах, и провести анализ известных в литературе экспериментальных данных. На наш взгляд, выявление источника колебательных процессов и их влияние на развитие позволит целенаправленно управлять процессами гидратации и структурообразования цементных композиций особенно на ранних стадиях взаимодействия цемента с водой, интенсифицировать процессы твердения не только вещественными, но и полевыми методами.

К настоящему времени в научной и патентной литературе известно небольшое количество способов фиксации колебательных процессов. Одними из таких методов являются реологические испытания твердеющих цементных композиций [9-11]. Реологические модели позволяют получить информацию об изменениях внутренней структуры реального тела под нагрузкой, представляющие собой характеристики внутреннего трения, вязкости и когезии. Внутреннее трение характеризует твердую фазу материала с участием как упругих, так и неупругих элементов. Под влиянием нагрузки в реологической модели будут происходить как обратимые, так и необратимые процессы, вызывающие соответствующие деформации. Под влиянием нагрузки какая-то часть механической энергии будет превращаться в тепло, что в совокупности с изменением во времени вязкости и адгезионно-когезионных процессов будет приводить к нелинейному поведению материала и к фиксации колебательных процессов [12].

Основной причиной, приводящей к случайным изменениям в развитии микроструктуры, а, следовательно, и к развитию колебательных или периодических процессов является реакция гидратации в цементной системе [13-19]. Анализ отечественного и зарубежного опыта показывает, что, во-первых, эффективно управлять процессами гидратации и структурообразования цементных композиций целесообразно на самых ранних стадиях взаимодействия цемента с водой или другой жидкостью затворения; во-вторых, из всех возможных методов воздействия на систему предпочтение следует отдавать комбинированным вещественно-полевым способам активации; в-третьих, на практике может быть осуществлена как отдельная технология подготовки компонентов строительных смесей, так и обработка композиции в целом. При этом активирование системы «цемент-вода» наиболее эффективно проводить путем воздействия на воду как на наиболее структурно-чувствительный компонент системы в физико-химическом плане и наиболее доступным в технологическом отношении [20].

Таким образом, исследование процессов электромагнитных колебаний в цементных системах позволит не только более полно выявить механизм структурообразования в цементных системах, но и целенаправленно регулировать эксплуатационные свойства композиций на основе цемента.

Методы фиксации электромагнитных колебаний в системе «цемент-вода»

1. Метод амплитудно-частотных характеристик

Исследования амплитудно-частотных характеристик в системе «цемент-вода» проводили с использованием композиции портландцемента марки 400 и дистиллированной воды при водоцементном отношении 0,4. Исследуемый образец помещался в кварцевую кювету, экранированную металлом из латуни, в которой находились два одинаковых по площади точечных платиновых электрода. Наведенная разность потенциалов с электродов подавалась на усилитель и сигнал обрабатывался с помощью ЭВМ. Длина массива данных равнялась 1024 точкам. Длина выборки составляла 512 точки, шаг по частоте 10^{-4} Гц, частота дискретизации 1 с. Частотно – амплитудные характеристики исследованы при твердении образцов в периоды времени (мин): (1-12); (20-60); (60-420); (420-10080), что соответствует наиболее заметным качественным изменениям в системе [21,22].

Результаты проведенных экспериментов приведены на рисунках 1-4.

В течение 5 минут после начала затворения обнаруживается максимальный пик при частоте 13 Гц (рис. 1).

Рис. 1. Амплитудно-частотные характеристики цементной композиции после 5-ти минут твердения образца

Этот период времени отвечает процессу быстрой гидратации цементных частиц и характеризуется адсорбцией молекул воды на поверхности с образованием слабых хемосорбционных связей, развитием ионного обмена, формированием первичных зародышей гидратных соединений [3].

При этом скорость гидратации определяется изменением количества свободной воды, через которую осуществляется взаимодействие контактов срастания. Основной причиной образования новой системной организации в жидких полярных средах служит проявление сил Ван-дер-Ваальса ориентационного характера. Можно предположить, что, в данный период времени, колебания на частоте 13 Гц обусловлены слабыми диполь – дипольными взаимодействиями [23].

В период времени от 0,15 до 1 часа отмечается существенное снижение амплитуды колебаний в диапазоне измеряемых частот, а соотношение высоты пиков изменяется в закономерной последовательности в сторону увеличения частоты (рис. 2).

Отмечается дискретный характер протекающего процесса – количество пиков, соответствующих собственному колебанию той или иной структуры, увеличивается. Эта стадия по времени отвечает уменьшению скорости гидратации в результате образования защитной пленки продуктов реакции на зерне цемента и появлению зародышей новообразований.

Рис. 2. Амплитудно-частотные характеристики цементной композиции после 20-ти минут твердения образца

Пограничный слой постепенно становится менее проницаемым для молекул воды, так как доля ее связанности с твердой фазой увеличивается. Вода в свободном состоянии образует водные прослойки между частицами твердой фазы, формируя таким образом контакты срастания коагуляционного типа. В это же время наблюдается разрушение цементных зерен водой, их диспергирование до коллоидных размеров. Одна часть «блоков» отслоения с меньшей массой гидратируется в объеме свободной воды, другая, с большей массой, в силу меньшей диффузионной подвижности концентрируется вблизи кристаллического образования основной фазы. В целом масса новообразований уменьшается. Так как силы Ван-дер-Ваальса являются недостаточными при

конкуренции с тепловым движением молекул, то можно предположить, что комплекс из молекул воды и твердой фазы на данной стадии стабилизируется, в основном, силами ион – дипольной связи и, в дальнейшем, представляет собой единое кинетическое целое. В дальнейшем наблюдаются лавинообразный рост частиц новообразований и увеличение ее массы.

После одного часа твердения амплитуда колебаний продолжает понижаться, спектральные максимумы смещаются в область более высоких частот, но спектр по – прежнему имеет дискретный характер (рис. 3).

Рис. 3. Амплитудно-частотные характеристики цементной композиции после 70-ти минут твердения образца

В этот период времени цементное тесто представляет собой относительно плотную дисперсию, стабилизированную совокупным действием сил диполь-дипольного, ион-дипольного и ион-ионного взаимодействий, что соответствует концу срока схватывания цементной композиции. Число контактов срастания в единице объема, а, значит, и вязкость системы в целом, увеличиваются, что обуславливает значительное снижение в ней

интенсивности колебательных процессов. Экспериментально этот процесс обнаруживается после семи часов с момента затворения цемента водой. Известно, что если поместить металл в раствор электролита, то неизбежно возникает электродвижущая сила (ЭДС), величина которой зависит от накопления избыточного заряда на его поверхности и природы электролита [24]. Закономерное колебание величины ЭДС электрода в целом может быть обусловлено процессами в области двойного электрического слоя.

На наш взгляд, колебательные процессы возникают вследствие деформации ДЭС типа растяжение-сжатие. Возбуждающими факторами служат внутренние процессы самоорганизации системы «цемент-вода», а именно: периодическое попеременное усиление-ослабление силы взаимодействия гидратированных комплексов дисперсной системы, флуктуации температуры, концентрации, плотности и т.д. Колебания зарождаются в индивидуальном межчастичном зазоре, а по мере передачи энергии постепенно вовлекается весь объем водно-дисперсной системы. В результате этих процессов происходит нарушение структуры двойного электрического слоя как компромиссного состояния между твердой фазой электрода и водно-дисперсной средой. При этом максимальное деформирование приэлектродного слоя, на наш взгляд, вызывают те колебания, которые генерируются в перпендикулярном направлении относительно плоскости электрода, а минимальные – в параллельной. Поэтому, несмотря на усредненный флуктуационный характер движения частиц в объеме водно-дисперсной системы, их результирующая составляющая отлична от нуля.

Наличие частоты собственных колебаний какой-либо материальной частицы в связанной системе проявляется в том случае, когда при быстро изменяющейся силе за период колебаний частице сообщается ускорение, и она приходит в колебательное движение. Для взаимосвязанных осциллирующих систем частота определяется по формуле:

$$\Delta \omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m}, \quad (1.1)$$

где k – коэффициент, имеющий размерность силы, приходящейся на единицу длины связи, m – масса колеблющегося тела.

Согласно уравнению 1.1, ассоциативный комплекс массой m можно представить как простой гармонический осциллятор, колеблющийся вокруг положения равновесия. С учетом межмолекулярных связей, можно записать:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m}, \quad (1.2)$$

где f – частота собственных колебаний тела, $k = F/l$ – коэффициент пропорциональности, представляющий собой упругую силу, приходящуюся на единицу длины связи, $l = 2r$; m – масса ассоциата, проявляющего кооперативные свойства.

Предположим, что в первоначальный момент времени гидратации зерна цемента (1-12 мин) на его поверхности преимущественно образуются гидратированные ионы кальция, обладающие собственным дипольным моментом и представляющие собой самостоятельные кинетические образования (агрегаты). Между ними через прослойку свободной воды осуществляется диполь – дипольное взаимодействие. Определим значение k , учитывая, что мельчайшие фракции цемента (до 80 %) образуют агрегаты, размер которых с учетом сольватного слоя достигает 30 мкм [4].

Сила взаимодействия зарядов определяется зависимостью:

$$F = \frac{n\mu\mu}{4\pi\epsilon_0\epsilon_l r^4} = \frac{n^2\mu^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_l r^4}, \quad (1.3)$$

где μ – дипольный момент молекулы воды ($6,1 \cdot 10^{-30}$ Кл*м), ϵ_0 – электрическая постоянная ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м), ϵ_l – относительная диэлектрическая проницаемость воды, r – радиус взаимодействующих тел, n – число контактов на единицу поверхности.

Число контактов диполей воды гидратированных зерен вяжущего друг с другом с известным приближением можно определить как отношение площади, занимаемой одной молекулой воды, к площади зерна вяжущего: $n = \frac{r_{\text{в}}^2}{r_{\text{з}}^2} = 1,1 \times 10^{10}$, где $r_{\text{в}}$ – радиус молекулы воды ($1,4 \times 10^{-10}$ м), $r_{\text{з}}$ – радиус зерна вяжущего ($1,5 \times 10^{-5}$ м). Так как в контакт, приводящий к деформации двойного электрического слоя по направлению оси абсцисс, вступает 1/6 поверхности цементного агрегата, то $n = 1,8 \times 10^9$. Величина ε_l вблизи поверхности заряженной фазы находится в пределах (4–8) [25]. Тогда, согласно уравнениям (1.2 и 1.3):

$$F_{\text{д-д}} = \frac{(6 \times 10^{-30})^2 \times (1,8 \times 10^9)^2}{4 \times 3,14 \times 8,85 \times 10^{-12} \times (4 - 8) \times (1,5 \times 10^{-5})^4} = (2,6 - 5,3) \times 10^{-12} \text{ (H)},$$

$$k = \frac{F_{\text{д-д}}}{l} = \frac{(2,6 - 5,3) \times 10^{-12}}{3 \times 10^{-5}} = (0,9 - 1,8) \times 10^{-7} \text{ (кГ / м)}.$$

Оценим массу взаимодействующих тел:

$$m = V\rho = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3} \times 3,14 \times (1,5 \times 10^{-5})^3 \times (1000 - 1400) = (1,4 - 2,0) \times 10^{-11} \text{ (кг)},$$

где ρ – плотность новообразований принимаем в пределах 1000 – 1400 кг/м³.

Отсюда собственная частота колебания отдельного кинетического образования, рассчитанная по уравнению 1.2:

$$f = 0,16 \sqrt{\frac{(0,9 - 1,8) \times 10^{-7}}{(1,4 - 2,0) \times 10^{-11}}} = 10,7 - 18,1 \text{ (Гц)},$$

что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

При сроках твердения цементной композиции 15 – 60 мин., падение амплитуды колебаний и смещение частоты в область более высоких значений, по-видимому, можно объяснить развитием следующих процессов:

1 – уменьшением массы гидратированного комплекса, обусловленным отслоением группы ионов – «блоков» – от исходной кристаллической фазы. Так как в системе преимущественно проявляются силы диполь – дипольного

взаимодействия, а амплитуда колебаний имеет максимальное значение при частоте 13 Гц, то по уравнению 1.2 можно рассчитать изменение массы взаимодействующих новообразований, соответствующих экспериментально определенным частотам в диапазоне (10 – 130) Гц (рис. 3).

$$m = \frac{k}{4\pi^2 f^2} = \frac{(0,9-1,8)10^{-7}}{4 \times 9,86 \times (10-130)^2} = (4,6 \times 10^{-11} - 1,4 \times 10^{-13}) \text{ (кг)}.$$

2 – развитием ион – дипольных взаимодействий и усилением связи с участием большего числа упорядоченных структур новообразований и, как следствие, увеличением их массы. По соотношению величин амплитуд колебаний можно предположить, что доля сил ион – дипольного взаимодействия в этот период времени меньше доли сил диполь – дипольного взаимодействия. Предполагая, что между частицами в месте контакта находятся молекулы воды и связь осуществляется через них, можно оценить силу ион – дипольного взаимодействия по формуле:

$$F_{и-д} = \frac{qnq\mu}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} = \frac{1,6 \times 10^{-19} \times 6,0 \times 10^{-30} \times (1,8 \times 10^9)^2}{4 \times 3,14 \times 8,85 \times 10^{-12} \times 1 \times (1,5 \times 10^{-5})^3} = 8,2 \times 10^{-6} \text{ (Н)},$$

где q – заряд электрона $1,6 \times 10^{-19}$ Кл, $r = 1,5 \times 10^{-5}$ м, $\epsilon = 1$ (при контактном взаимодействии диполя воды с ионом [30]). Тогда,

$$k = \frac{F_{и-д}}{l} = \frac{8,2 \times 10^{-6}}{3,0 \times 10^{-5}} = 2,7 \times 10^{-1} \text{ (кг / м)}.$$

Значения масс новообразований, отвечающие проявлению ион – дипольного взаимодействия в диапазоне частот 10 – 130 Гц, должны иметь следующий порядок:

$$m = \frac{k}{4\pi^2 f^2} = \frac{2,7 \times 10^{-1}}{4 \times 9,86 \times (10-130)^2} = (6,8 \times 10^{-5} - 4,1 \times 10^{-7}) \text{ (кг)}.$$

В скрытый период гидратации (1 – 6 часов) наблюдается дальнейшее усиление межчастичных связей за счет постепенной замены ион – дипольного на ион – ионное взаимодействие, т.е. замены дальнедействующих сил на короткодействующие. При этом увеличивается масса образований коллоидных

и кристаллических размеров, нарушается вязко-текучее состояние системы, замедляются диффузионные процессы, наблюдается смена энергетических барьеров и областей протекания реакций и т.д. Это приводит к постоянному колебанию величины k/t , что и отражается на характере спектров (рис. 1-3).

2. Метод цифровой технологии

В настоящее время цифровые технологии в исследовании физико-химических и эксплуатационных свойств строительных материалов позволяют оценить степень их неоднородности, выявить дефекты структуры, определить размеры пор и распределение их по объему образца, что позволяет расширить представления о механизме твердения вяжущих веществ.

В качестве объекта исследования использовались образцы цементного камня размером $(2 \times 2 \times 2) \times 10^{-3}$ м, полученные на цементе марки ПЦ-500 при водоцементном отношении равном 0,34. В работе использовался интеллектуальный рентгеновский 3D микротомограф (ИРМТ) со следующими основными характеристиками: различимость деталей (1-13) мкм; источник рентгеновского излучения – плавно-настраиваемый от 20 до 160 кВ; ток анода (0 – 250) мкА; размер фокального пятна < 5 мкм; охлаждение – воздушное; детектор рентгеновского излучения: 4872×3248 ячеек при размере одного элемента не более $7,4 \times 7,4$ мкм; время восстановления трехмерных изображений (1 см^3) – 10 мин. ИРМТ позволяет изучать участки образцов под любым удобным ракурсом и с высокоточным обеспечением (± 1 мкм) позиционирования исследуемого объекта без их разрушения и повреждения [26].

На рис. 4 приведены типичные изображения слоев цементного камня по мере увеличения глубины сканирования цементного камня.

Рис. 4. Изображения поверхности цементного камня (a,b,c,d,e,f, g,h) с шагом по увеличению глубины сканирования – 2 мкм. (Увеличение ×5)

На рисунках отчетливо проявляются образования темного цвета, представляющие собой поры, и концентрические кольца из чередующихся полос темного и светлого тонов.

Из анализа изображений поверхности цементного камня по глубине сканирования следует:

1. Распределение пор по площади и объему образцов носит случайный характер, а суммарная площадь пор на разных глубинах сканирования не является величиной постоянной.

2. Размеры пор формируются в диапазоне от 10^{-2} до 10^{-3} мкм в диаметре и на глубину от нескольких единиц до нескольких сотен микрометров.

3. Воздушные включения имеют как симметричные, так и не симметричные формы, что может быть связано с градиентами плотностей или их отсутствием на границах раздела фаз «цементный камень-воздух», в момент потери вязкотекучего состояния цементной смеси (конец срока схватывания).

4. Визуально наблюдаются чередующиеся концентрические кольца на поверхности образцов, конфигурация которых меняется с изменением глубины сканирования. Однако расстояние между двумя минимумами впадин (темные кольца) или максимумами выступов (светлые кольца), остается практически постоянным, и ее среднее значение составляет около 0,006 м.

Одной из причин, вызывающих формирование концентрических колец на поверхности образцов, на наш взгляд, может являться развитие процесса генерирования электромагнитных волн в объеме твердеющей системы. Известно, что протекание процессов гидратации и твердения цемента сопровождаются возникновением акустических колебаний частотой от 100 Гц до 20 кГц с интенсивностью 3–10 дВ, сопровождающих процессы диспергирования частиц цемента [27]. Можно предположить, что в системе «цемент-вода», особенно в момент затворения цемента водой возникают и более высокочастотные, в том числе, ультразвуковые колебания.

Этот вывод следует из следующих рассуждений. Допустим, что ультразвуковые колебания являются одной из возможных движущих сил диспергирования частиц цемента, а формирование колец является результатом образования стоячих волн в системе «цемент-вода» (рис.5).

Рис. 5. Схема образования стоячей волны. В – узлы стоячей волны, А – амплитуды колебаний, λ – длина волны

Известно, что стоячие волны образуются, если две волны с одинаковыми амплитудой и длиной перемещаются в противоположные стороны. Это возможно, если электромагнитные колебания генерируются частицами или их образованиями, составляющими основную массу близких, в частности, по типоразмерам и свойствам. Другими словами, система представляет совокупность частиц с более или менее равномерно распределенными параметрами в образце, в котором, например, масса, упругость, размеры и другие показатели, являются близкими по значению в каждом элементарном объеме системы. Также известно, что под действием давления ультразвуковых волн наименьшие по размеру частицы и жидкая фаза будут отклоняться к узлу стоячей волны, а более крупные образования – в сторону наибольшего значения амплитуды колебаний [28]. В результате будут образовываться очаги уплотнения у поверхности соприкосновения источника электромагнитного излучения (темные кольца), за пределами которого будет располагаться участок с меньшей плотностью образований (светлые кольца) [29]. При этом, значение длины стоячей волны определяется как двойное расстояние между темными и светлыми кольцами на поверхности цементного камня и в среднем составляет 0,012 м (рис. 5).

Частота колебаний ультразвуковых волн в исследуемой среде определяется уравнением:

$$f = c/\lambda,$$

где c – скорость распространения ультразвука в твердеющей системе, λ – длина волны, f – частота колебаний.

Учитывая, что в начальный момент твердения система представляет собой жидкую среду и скорость распространения ультразвука здесь условно можно принять равной скорости распространения волны в воде (1490 м/с). По мере формирования цементного камня она увеличивается и варьируется в интервале (1930 – 3000 м/с).

Рассчитаем частоту колебаний стоячих волн согласно вышеприведенной формуле:

$$f = (1490 - 3000)/0,012 = (124,2 - 250,0) \text{ кГц.}$$

На самом деле, как следует из рисунка 5, волны характеризуются целым спектром частот, включающих кратные между собой гармониками, вследствие чего следует ожидать более широкий интервал частот. А именно, от звукового до мегагерцового диапазона, наблюдаемых экспериментально.

На наш взгляд, источником генерации электромагнитных волн является частота собственных колебаний частиц в цементной системе, которую можно оценить по формуле:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m},$$

где f – частота собственных колебаний тела, $k = F/l$ – коэффициент пропорциональности, представляющий собой упругую силу, приходящуюся на единицу длины связи $l = 2r$; m – масса частицы.

В начальный момент твердения цементный раствор представляет собой коллоидную систему с размерами частиц ($10^{-6} - 10^{-8}$) м. Принимая плотность цементного теста равной 1400 кг/м³, определим массы отдельных частиц:

$$m = V\rho = (10^{-6} - 10^{-8})^3 \times 1400 \approx (10^{-15} - 10^{-21}) \text{ кг.}$$

Для частиц, проявляющих диполь-дипольное взаимодействие, $k = (0,9 - 1,8) \times 10^{-7}$ кг/м [25].

Тогда:

$$f = 0,16 \sqrt{\frac{(0,9 - 1,8) \times 10^{-7}}{(10^{-15} - 10^{-21})}} = (2 \times 10^3 - 1,5 \times 10^6) \text{Гц}.$$

Таким образом, если в системе находятся совокупность близких по размерам и массе частиц, то при генерации собственных электромагнитных колебаний возможно формирование стоячих волн с частотами акустического и ультразвукового диапазонов. Так как преобразование энергии из кинетической формы в потенциальную и обратно происходит в пределах участка системы (рис.5), а именно, от амплитуды до соседнего узла, то отсутствуют энергетические потери, так как каждый такой участок не обменивается энергией с соседними участками, что характерно для стоячих волн. Отсутствие энергетических потерь может являться одной из причин интенсификации процессов диспергирования, гидратации частиц цемента и структурообразования цементного камня. Отсюда следует, что создание условий поддержания в системе состояния стоячих волн, может служить дополнительным источником улучшения эксплуатационных характеристик цементных композиций.

Доказательством эффективного влияния ультразвука на процессы интенсификации процессов гидратации, диспергирования, структурообразования в цементных системах являются многочисленные литературные данные. Можно предположить, что генерирование внутренних электромагнитных волн в объеме системы «цемент-вода» в начальные сроки твердения является, наряду, например, с тепловым воздействием дополнительным активирующим фактором на развитие процессов твердения.

Следует отметить, что формирование сферических «колец» может наблюдаться и при условии состояния сферической бегущей волны. Это обусловлено различными скоростями распространения поперечных C_1 и

продольных C_2 волн. Их отношение зависит от коэффициента Пуассона, характеризующего величину отношения относительного поперечного сжатия к относительному продольному растяжению:

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{1-2\nu}{2-2\nu}},$$

где V_1 , V_2 – скорости распространения продольных и поперечных волн соответственно, ν – коэффициент Пуассона.

Принимая во внимание, что для бетона $\nu = 0,2$:

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{1-2 \times 0,2}{2-2 \times 0,2}} = 0,375.$$

С учетом приведенных расчетов твердеющую систему можно рассматривать как среду с электромагнитным импедансом, где $V_1 < V_2$, что и приводит к образованию визуально наблюдаемым сферическим кольцам.

3. Метод дифференциальной микрокалориметрии

Процесс взаимодействия цемента с водой сопровождается выделением и поглощением теплоты и носит колебательный характер. Контроль за изменением температуры в твердеющей композиции удобно осуществлять с помощью дифференциально-термического метода анализа, позволяющим контролировать разность температур между пробой и эталоном при непрерывном подъёме температуры. Принцип ДТА использован нами в конструкции дифференциального микрокалориметра (ДМК) [30, 31], позволяющего контролировать разность температур между калориметрическими ячейками во времени. Схема ДМК представлена на рис. 6 и содержит две калориметрические ячейки (КЯ), в первую из которых засыпается сухой цемент в количестве 1,35 г, а во вторую вводится расчётное количество воды, обеспечивающем равенство масс обеих ячеек, а именно, 1 г цемента и 0,35 г воды.

Преимуществом предложенной ДМК является возможность фиксации разности температур между КЯ с момента контакта воды с цементом в испытательной ячейке.

Рис. 6. Схема дифференциального микрокалориметра:

**1,2 – калориметрические ячейки; R_{t1} , R_{t2} – термометры сопротивления;
3 – усилитель сигнала; 4 – измерительный прибор; 5,6 – термостаты**

На рис. 7 представлена кинетика изменения разности температур в системе цемент-вода при гидратации и твердении в течение трёх суток.

Рис. 7. Кинетика изменения разности температур между калориметрическими ячейками при гидратации и твердении цемента в течение 3-х суток

На рис. 8 представлена кинетика изменения разности температур между калориметрическими ячейками при гидратации и твердении полуводного гипса.

Рис. 8. Кинетика изменения разности температур между калориметрическими ячейками при гидратации и твердении полуводного гипса

Зависимости, представленные на рисунках 7 и 8, показывают изменения разности температур между эталонной и испытательной ячейками ДМК и фиксирует периодичность происходящих процессов. Из этого следует, что контроль за изменением температур при гидратации и твердении цемента необходимо проводить по разности температур между сухим (эталон) и влажным (проба) материалом. Контроль за интегральным тепловыделением даёт менее точные результаты.

Следует отметить, что периодичность процессов выделения и поглощения теплоты в системе «цемент-вода» не позволяет зафиксировать тепловыделение через 1-1,5 суток на микрокалориметрах известных конструкций, так как в этих конструкциях заложен принцип суммирования выделившегося и поглощённого тепла. Математически это можно представить, как:

$$Q = ((+\Delta Q) + (-\Delta Q)) \approx 0.$$

Единство и противоположность процессов гидратации и диспергирования проявляется в характере первого пика кривой тепловыделения (рис. 7, 8), в котором после интенсивного выделения тепла в первые 4–5 мин (масса навески цемента – 1 г, водоцементное отношение = 0,35), начинают преобладать процессы, связанные с затратой тепла на диспергирование, и это тепло практически полностью поглощается системой «цемент-вода» в течение 50 мин, в результате чего общая продолжительность этого периода тепловыделения составляет около 1 часа. Однако процессы диспергирования на этом не заканчиваются и продолжаются в индукционном периоде гидратации за счет дополнительного забора тепла у системы.

На рисунке 9 представлены экспериментальные результаты тепловыделения как в индукционном, так и гидратационном периодах твердения цемента в течение 96 часов. После контакта цемента с водой интенсивное тепловыделение наблюдается в течение первых 3-х минут, а затем выделившееся тепло начинает расходоваться на диспергирование.

Длительность первого индукционного периода составляет около 2-х часов, в течение которого температура системы понижается на $0,18^{\circ}\text{C}$, а затем в течение 1 ч остаётся постоянной и равной $0,41\text{--}0,42^{\circ}\text{C}$.

Рис. 9. Цикличность процессов гидратации и твердения цемента после индукционного периода. Общая продолжительность гидратации – 96 час

Взаимосвязанное протекание процессов гидратации и диспергирования цемента приводит к увеличению полной свободной поверхностной энергии системы (U_F), которая складывается из энергии Гиббса (единицы поверхности) и скрытой теплоты образования единицы новой поверхности [32]:

$$U_F = \sigma + q_F = G_F + T \cdot S_F,$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия ($\sigma = dG/dF$); G_F – энергия Гиббса единицы поверхности; q_F – скрытая теплота образования единицы новой поверхности; S_F – избыточная энтропия единицы поверхности; T – температура.

Возникновение собственных акустических колебаний в системе цемент-вода подтверждается и в исследовании с использованием магнитодинамической системы контроля за возникающими колебаниями. На рисунке 10 приведена схема экспериментальной установки, которая состоит из постоянного

неодимового магнита, магнитопровода и подпружиненной катушки с медным проводом. На катушку устанавливалась пластиковая кювета, в которую помещался 1 г цемента и добавлялось 12 мл дистиллированной воды.

Рис. 10. Схема магнитодинамического устройства: 1– постоянный магнит; 2 – магнитопровод; 3 – катушка; 4 – пружина; 5 – пластиковая кювета; 6 – звукозаписывающее устройство; 7 – компьютер

Возникновение акустических колебаний фиксировалось звукозаписывающим устройством, далее сигнал подавался на компьютер, в котором обрабатывался с помощью программного обеспечения REAPTOR и выводился на монитор в виде дорожки звукового изображения. Общий вид звуковых колебаний в различное время гидратации цемента представлен на рисунке 11.

Перед съёмкой акустики системы «цемент-вода» предварительно проверена контрольная чувствительность магнитодинамического устройства на чистой воде. Запись звуковых колебаний системы «цемент-вода» проводили в последние 90 с для указанного срока гидратации. Для звуковой дорожки (рис.11м) представлен фрагмент длительностью 2 с для более наглядного изображения вида звуковых колебаний.

Вода (контроль) (а)

Гидратация цемента – 5 мин (б)

Гидратация цемента – 15 мин (в)

Гидратация цемента – 30 мин (г)

Гидратация цемента – 60 мин (д)

Гидратация цемента – 90 мин (е)

Гидратация цемента – 150 мин (з)

Гидратация цемента – 180 мин (и)

Гидратация цемента – 22 ч 15 мин (к)

Гидратация цемента – 22 ч 45 мин (л)

Гидратация цемента – 22 ч 45 мин. Длительность колебаний 2 секунды (м)

Гидратация цемента – 23 ч (н)

Гидратация цемента – 24 ч (о)

Гидратация цемента – 25 ч (п)

**Рис.11. Общий вид звуковых колебаний при гидратации цемента
в различное время твердения**

Из рисунка 11 следует, что начальный и последующие периоды гидратации цемента сопровождаются звуковыми колебаниями различной частоты и интенсивности, что подтверждает протекание процессов диспергирования при гидратации частиц цемента, а также при твердении продуктов гидратации цемента. Расклинивающее разрушение поверхностного слоя частиц цемента с образованием нанодисперсных гидратированных частиц сопровождается микровзрывами и звуковыми колебаниями, передающимися через несжимаемую среду (воду) сначала пластиковой кювете, а затем катушке с медным проводом, при взаимодействии которой с магнитным полем возникает электрический сигнал.

Оценку процесса диспергирования частиц вяжущего при гидратации частиц цемента проводили путем построения гистограмм распределения частиц по их размерам с помощью оптико-телевизионного измерительного комплекса «Оптис-2». Результаты исследований приведены на рис. 12-16.

Рис. 12. Гистограмма распределения диаметров частиц в системе «цемент-вода». Время от начала затворения – 5 мин., среднее значение диаметров частиц – $9,1 \times 10^{-6}$ м

Рис. 13. Гистограмма распределения диаметров частиц в системе «цемент-вода». Время от начала затворения – 10 мин., среднее значение диаметров частиц – $6,1 \times 10^{-6}$ м

Рис. 14. Гистограмма распределения диаметров частиц в системе «цемент-вода». Время от начала затворения – 20 мин., среднее значение диаметров частиц – $10,2 \times 10^{-6}$ м

Рис. 15. Гистограмма распределения диаметров частиц в системе «цемент-вода». Время от начала затворения – 40 мин., среднее значение диаметров частиц – $9,7 \times 10^{-6}$ м

Рис. 16. Гистограмма распределения диаметров частиц в системе «цемент-вода». Время от начала затворения – 40 мин., среднее значение диаметров частиц – $7,8 \times 10^{-6}$ м

Как следует из расчетов среднего значения диаметров частиц цемента (рис. 12-16), диспергирование в начальные сроки затворения водой носит

колебательный характер, что видно из зависимости среднего размера частиц цемента от времени твердения (рис. 17).

**Рис. 17. Зависимость среднего размера частиц цемента от времени
твердения в системе «цемент-вода»**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердение системы «цемент–вода» представляет собой сложный нелинейный физико-химический процесс, сопровождающийся эндо- и экзоэффектами, фазовыми превращениями, конкуренцией химических реакций различной природы (гидратообразование и кислотно-основное взаимодействие), чередованием структур, характеризующихся различными реологическими и деформативными свойствами. Все эти преобразования могут служить источниками возбуждающих факторов в процессе самоорганизации цементной композиции.

Самовоспроизведение структур – одно из наиболее фундаментальных информационных систем. По этой причине моделирование данного явления представляет особый интерес. Первый шаг в этом направлении был сделан

Дж. фон Нейманом. В дальнейшем было установлено, что независимо от того, каковы начальные связи в ансамбле частиц новообразований после некоторого обмена информацией (в известной степени здесь можно говорить об индукционном периоде, связанном с усвоением новой информации) начинается лавинообразное самовоспроизведение структур с прошедшими отбор новыми связями между составляющими частицами ансамбля. При этом более «сильные» связи стремятся расширить объём своего фазового пространства, используя в качестве «материала» для построения.

Причины воспроизводства себе подобных структур до конца не ясны, но одной из них может быть ритмичность электромагнитного кодирующего внешнего воздействия или способность системы генерировать на определенной стадии развития собственные поля и излучения. В процессе диспергирования новой фазы до коллоидных и наноразмеров система способна генерировать низкочастотный ток, который, возможно, и служит источником кодовой информации к воспроизведению себе подобных структур. Размножение таких структур, вероятно, протекает по фрактальному механизму. Это означает, что генерирование внутреннего или наложение внешнего электромагнитного поля может изменить условия «отбора» структур и привести к образованию цементного камня со свойствами, отличными от тех, которые создаются при отсутствии электромагнитного излучения. В ряде случаев такое размножение структур может протекать в режиме бифуркаций Фейгенбаума, носящих в устойчивых системах ритмичный колебательный характер, в отличие от систем, стремящихся к хаосу и разрушению, спектр колебаний которых является сплошным.

Список литературы

1. Lotov V.A. Gorlenko N.P., Sarkisov Ya.S., Shepelenko T.S. Hydration and Curing Cycles International Conference Industrial and Civil Construction // Lecture Notes in Civil Engineering book series, LNCE, 2021. – V. 147. – P. 28-35.
2. Conte T., Bennacer R., Chaouche M. Thixotropic behavior of cement paste under large amplitude oscillatory shear // Appl. Rheol, 2017. – V.27. – P. 53914.
3. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
4. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
5. Глывштейн А.Я. Колебания проводимости в воде // Биофизика, 1996. – Т. 51. – Вып. 2. – С. 565-558.
6. Глывштейн А.Я. Низкочастотные колебания проводимости в воде и водных растворов хлорида натрия и калия // Биофизика, 1996. – Т. 51. – Вып. 2. – С. 559-562.
7. Пасько О.А., Семенов А.В. Колебательные процессы в системе платиновый электрод-электрохимически активированная вода-воздух // ЖФХ, 1995 – Т. 68. – № 2. – С. 575-576.
8. Смирнов А.Н. Генерация акустических колебаний в химических реакциях и физико-химических процессах // Журнал РХО, 2000. – № 2. – С.29–25.
9. Romano R.C , Maciel M.H., Pileggi R.G., Cincotto M.A. Monitoring of hardening of Portland cement suspensions by Vicat test, oscillatory rheometry and isothermal calorimetry // Appl. Rheol., 2017. – V.27. – P. 36006.
10. Moncef Nehdi and Samer Al Martini. Effect of Temperature on Oscillatory Shear Behavior of Portland Cement Paste Incorporating Chemical Admixtures // Journal of Materials in Civil Engineering, 2007. – V.19(12).

11. Kumari D., Dhawan S.K., Agrawal N. and Swati Varshney S. Cement paint composite as pollution tracker for electromagnetic radiations // IOP Publishing Ltd Materials Research Express, 2018. – V. 5(12). – P. 125602.
12. Sarkisov Yu.S., Rahmanova I.A., Gorlenko N.P., Afanasyev D.A., Solonicina N.O., Debelova N.N., Ikonnikova K.V. About the role of adhesive and cohesive interactions in cement systems // IOP Conf. Series: Journal of Physics conf. Series, 2018. – P. 012034.
13. Stark J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis // Cement and Concrete Research, 2011. – V. 41. – P. 666-678.
14. Juilland P., Galussi E., Flatt R., Scrivener K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration // Cement and Concrete Research, 2010. – V. 40. – P. 831-844.
15. Pelleng R.J.M., Kushima A., Shahsavari R. A realistic molecular model of cement hydrates // PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences), 2009.– V.106(38).– P. 16102-16107.
16. Coumes C.C.D., Dhoury M., Champenois J-B., Mercier C., Damidot D. Physico-chemical mechanisms involved in the acceleration of the hydration of calcium sulfoaluminate cement by lithium ions // Cement and Concrete Research, 2017. – V. 96. – P. 42-51.
17. Marchon D., Flatt R.J. Mechanisms of cement hydration // Science and Technology of Concrete Admixtures, 2016. – P.129-145.
18. Zhang P., Leming Ou L., Liu K. Hydration Mechanism of Portland Cement Prepared from Stonecoal Vanadium Slag // Procedia Environmental Sciences, 2016. – V. 31. – P. 598-604.
19. Awoyera P.O., Akinmusuru J.O., Moncea A. Hydration mechanism and strength properties of recycled aggregate concrete made using ceramic blended cement // Cogent Engineering, 2017. – V.4(1). – P. 1282667.

20. Горленко Н.П., Саркисов Ю.С. Низкоэнергетическая активация дисперсных систем: монография. Томск: Изд-во ТГАСУ, 2011. – 264 с.
21. Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Кузнецова Т.В. Генерация собственных низкочастотных колебаний в системе «цемент-вода» // Техника и технология силикатов, 2005. – № 1. – С. 15-20.
22. Горленко Н.П., А.Н. Еремина, Ю.С. Саркисов. Электромагнитная обработка жидкости затворения цементных композиций // Физика и химия обработки материалов, 2005. – № 5. – С. 98-102.
23. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: Высшая школа, 1987.–515с.
24. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1985. – 519 с.
25. Капранов В.В. Взаимодействие жидкой и твердой фаз в процессе гидратации цемента / В кн.: Шестой международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – С. 19-25.
26. Gorlenko N.P., Sarkisov Yu.S., Syryamkin V.I., Naumova L.B., Pavlova A.N., Laptev B.I. Wave mechanism of structure formation in cement compositions // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019. – V. 597. – P. 012030.
27. Lotov V.A. Cement particles interaction with water or cement hydration and curing mechanisms // Bulletin TPU. Geo Assets Eng. V. – 329(1). – P. 99-110.
28. Prša M.A., Kasaš-Lažetić K.K. 2018 Electromagnetic fields and their impacts // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018. – V. 294(1). – P. 012001.
29. Zhong B., Zhang Y., Zhou J., Chen L., Li D. and Tan J. UV irradiation improves the bond strength of resin cement to fiber posts // Dental Materials Journal, 2018. – V. 30(4). – P. 455-460.
30. Патент РФ № 2475714. Дифференциальный микрокалориметр и способ измерения тепловыделения / В.А. Лотов, Ю.А. Иванов. МПК G01K017/08; заявл. 22.09.2010; опубл. 20.02. 2013. Бюлл. № 5.

31. Лотов В.А. Использование дифференциального микрокалориметра новой конструкции при исследовании тепловыделения в дисперсных системах // International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016).—St. Petersburg: SPbPU, 2016.—V. 2. P. – 428-431.

32. Lotov V.A. Cement particles interaction with water or cement hydration and curing mechanisms // Bulletin TPU. Geo Assets Eng., 2018. – 329(1). – P. 99-110.