

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКЕ ВЯЖУЩЕГО

М. Ф. ДРУКОВАНЫИ, И. Н. ДУДАРЬ, В. П. ЗАГРЕБА
Винницкий политехнический институт

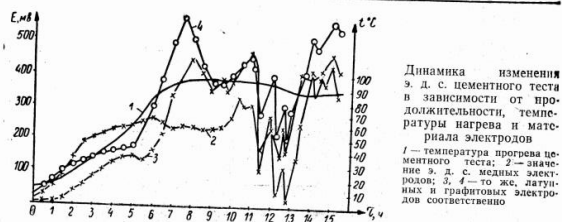
Из множества методов, оценивающих физико-химические процессы твердеющей цементной пасты, особый интерес представляют потенциометрические. В их основу положены электрохимические свойства твердеющего цемента. Так, при твердении вяжущего происходят энергетические изменения, за которыми можно наблюдать по изменению электрических характеристик, в частности по кинетике развития электродвижущей силы (э. д. с.) [1, 2].

Э. д. с. (E) служит источником информации о гидратации цемента, кинетике фазовых и структурных превращений и при этом возможна прямая связь между исследуемым объектом и регистрирующим устройством.

С целью выявления возможности практического использования данного явления, авторами исследовались э. д. с. системы «электрод — вяжущее» в процессе термовлажностной обработки цементной пасты.

Исследования проводили с помощью трех пар электродов из однородного материала: медь — медь; латунь — латунь и графит — графит. Электроды погружали в цементное тесто на расстоянии 10 см одна от другой. Медные и латунные пары электродов изготавливали П-образной формы, графитовую пару — стержневой формы. Тесто приготавливали на португальском цементе М 500 Амвросиевского завода, начальное схватывания 1 ч 35 мин, конец схватывания 5 ч 45 мин, $B/C = 0,3$; укладывали в металлические формы $200 \times 100 \times 100$ мм. Производили уплотнение на лабораторной виброплощадке в течение 30 с, после чего образцы подвергали термовлажностной обработке. Площадь контакта медных и латунных электродов с цементным тестом: $S_{\text{медь}} = 82 \text{ см}^2$, графитовых — $S_{\text{графит}} = 36 \text{ см}^2$. Измерялись э. д. с. прибором — вольтметром универсальным В7-21; температура прогрева образцов — хромель-копелевой термопарой.

Результаты измерений приведены на рисунке. Составленная по данной методике электрохимическая цепь относится к концентрационной цепи II рода — электроды одинаковы по своим физическим и хи-



мическим свойствам, погружены в один и тот же раствор (электролит) [3].

Исследуемая Э. д. с. представляет собой сумму двух электродных потенциалов

$$E = e_1 + e_2 \quad (1)$$

и является следствием электрохимических реакций, протекающих на поверхности электродов. Каждый из электродных потенциалов можно определить по существующей формуле [3]:

$$e_{1,2} = e_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (2)$$

где e_0 — стандартный потенциал, зависящий от материала электрода (мВ); R — универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К); z — число ионов, принимающих участие в реакции; F — число Фарадея (26,8 А·ч); T — абсолютная температура, К; a_{ox} ; a_{red} — активность исходных веществ и продуктов реакции соответственно.

При гидратации цемента тесто приобретает свойства электролита (концентрированный псевдоэлектролит) [1], состоящего из значительного количества ионов (катионов и анионов). Это ионы Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , алюминатные и гидросиликатные комплексы, однако большинство составляют катионы Ca^{++} и анионы $-OH$. В результате возникает концентрационная поляризация электродов за счет различной (локальной) концентрации у электродов потенциалобразующих ионов. Механизм появления электродного потенциала объясняется возникновением скачка потенциала на границе раздела двух фаз «электрод — цементное тесто», обусловленного некомпенсированным обменом заряженными частицами, избирательной адсорбцией ионов, а также ориентированной адсорбцией полярных молекул (воды).

Электрохимическая реакция, протекающая на поверхности электродов, является гетерогенной и представляет сложный процесс, состоящий из нескольких стадий, которые могут протекать последовательно и параллельно. Однако основные стадии следующие.

1. Доставка веществ, участвующих в реакции к поверхности электродов, т. е. в реакционную зону.
2. Собственно электрохимическая стадия — отдачи или присоединения электронов.
3. Отвод продуктов реакции от поверхности электрода.

Доставка ионов в реакционную, приэлектродную зону и отвод продуктов реакции происходит за счет возникновения градиента концентрации, вызывающего появление диффузии. Исходя из вышесказанного

о возникновении электродного потенциала и Э. д. с., в целом можно объяснить зависимость изменения $E = f(t, \tau)$, показанную на рисунке.

В процессе тепловой обработки (первые 6–7 ч), с подъемом температуры прогрева бурно происходит гидратация минералов цемента. В тесте накапливаются потенциалопределяющие ионы. Все стадии электрохимической реакции развиваются ускоренно. Э. д. с. возрастает, увеличиваясь с подъемом температуры прогрева цементной пасты.

На стадии изотермического прогрева (период от 6 до 11 ч) наблюдаются спады Э. д. с. на угольных и латунных электродах, медные электроды показывают относительно стабильные значения. Спады значений Э. д. с. можно объяснить торможением одной из стадий электрохимической реакции, по всей видимости первой. Поскольку к этому времени значительная часть минералов цемента уже прогидратировала, количество ионов уменьшилось, затруднена их доставка в реакционную зону.

Наибольший интерес представляет изменение Э. д. с. на участке с 11 до 13 ч с момента начала прогрева. На этом участке Э. д. с. имеет общую тенденцию к спаду по сравнению с предыдущими значениями. Одновременно появляются всплески и спады (пикообразные значения на рисунке). По-видимому, это можно объяснить торможением электрохимической реакции, происходящими на нескольких стадиях. К этому времени тесто уже преобразовалось в прочный цементный камень и называть его электролитом не приходится. В этот период температура образцов несколько понизилась за счет уменьшения внутреннего тепловыделения (экзотермии) цементного камня. Этот участок требует дополнительных исследований с целью установления причины пикообразного изменения Э. д. с.

После 13 ч Э. д. с. снова начала возрастать. По мнению авторов, возрастание обусловлено накоплением потенциалопределяющих ионов в предыдущий период, за счет чего электроды поляризуются в большей степени.

Тепловую обработку образцов прекратили через 15 ч 30 мин. При испытании на прочность они показали значения $R_{сж} = 38,3$ МПа, а в 28-суточном возрасте — $R_{сж}^{28} = 49,9$ МПа.

На образце с медными электродами производили дальнейшие исследования Э. д. с. Через 14 суток $E = 8,4$ мВ, по истечении 24 суток $E = 7,6$ мВ. В этот период Э. д. с. имеет место, так как скачок потенциала, а следовательно электродный потенциал, не принимают нулевого значения. Это подтверждает высказанное ранее суждение.

На основе выполненной работы авторами разработан новый метод управления процессом термообработки изделий из бетона [4].

В данных исследованиях приняты электроды, позволяющие в каждый период времени фиксировать суммарное абсолютное значение Э. д. с. Для оценки изменения составляющей Э. д. с., зависящей только от гидратации минералов цемента, кинетики фазовых и структурных преобразований, нужны специальные электроды и это будет положено в основу дальнейших исследований. В практическом использовании, в частности для управления параметрами термообработки бетона, с достаточной степенью точности удовлетворяют суммарные значения Э. д. с., поскольку в данном случае важен только качественный характер изменения Э. д. с. во времени.

Выводы. Выявлено, что качественный характер изменения Э. д. с. для электродов из разных материалов одинаков.