

Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal <https://esj.today>

2018, №3, Том 10 / 2018, No 3, Vol 10 <https://esj.today/issue-3-2018.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/27SAVN318.pdf>

Статья поступила в редакцию 21.04.2018; опубликована 19.06.2018

Ссылка для цитирования этой статьи:

Павлов А.Н., Гольцов Ю.И. Фрактальные аспекты влияния ультрафиолетового облучения воды затворения на прочность цементного камня // Вестник Евразийской науки, 2018 №3, <https://esj.today/PDF/27SAVN318.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

For citation:

Pavlov A.N., Goltzov Ju.I. (2018). Fractal aspects of the influence of ultraviolet irradiation of mixing water on cement stone strength. *The Eurasian Scientific Journal*, [online] 3(10). Available at: <https://esj.today/PDF/27SAVN318.pdf> (in Russian)

УДК 691.328

Павлов Андрей Николаевич

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, Россия
Старший научный сотрудник
Профессор
Доктор физико-математических наук, доцент
E-mail: and2562@yandex.ru

Гольцов Юрий Иванович

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, Россия
Кандидат физико-математических наук, доцент
E-mail: vollmann@mail.ru

Фрактальные аспекты влияния ультрафиолетового облучения воды затворения на прочность цементного камня

Аннотация. В технологии бетона используются различные активирующие физические факторы для управления его свойствами, и в том числе для увеличения прочности. В статье представлено объяснение значительного (на 40 %) увеличения прочности цементного камня при воздействии ультрафиолетового облучения на воду затворения. Этот эффект в зависимости от времени облучения имеет немонотонный характер с наличием максимума. Авторами проводится рассмотрение влияния ультрафиолетового облучения воды затворения на прочность цементного камня в рамках клатратно-фрактальной теории строения жидкой воды. В соответствии с этой теорией молекулы жидкой воды образуют фрактальную структуру, в полостях которой содержится часть свободных молекул воды. В процессах гидратации цемента, обуславливающих формирование прочного цементного камня, участвуют свободные молекулы воды, не попавшие в пустоты фрактальной структуры. При ультрафиолетовом облучении фрактальная структура частично разрушается, свободных молекул воды вне фрактальной структуры становится больше, вследствие этого гидратация ускоряется, и прочность цементного камня увеличивается. Теоретические релаксационные временные зависимости позволяют правильно описать экспериментальные данные по поведению относительной прочности цементного камня.

При расчетах немонотонная временная зависимость прочности цементного камня воспроизведена за счет учета влияния двух конкурирующих факторов: увеличения содержания свободной воды вследствие разрушения фрактально-клатратной структуры и уменьшение

содержания свободной воды из-за инициированного продуктами фотолиза воссоздания фрактально-клатратной структуры.

Ключевые слова: цементный камень; фрактальные структуры; клатраты; ультрафиолетовое облучение; вода затворения; гидратация цемента; фотолиз; прочность

Введение

В технологии бетона используются различные активирующие физические факторы для управления его свойствами [1]. Увеличение прочности бетона происходит при воздействии на бетонную смесь униполярных импульсов полигармонического электрического тока [2] или переменного электрического поля [3]. Механоактивация цемента, инертных материалов и сырьевых смесей [4] позволяет получить тонкодисперсные структуры, повышающие их гидратационную активность [5]. Ультрафиолетовое облучение строительного песка изменяет гидрофобность поверхности частиц песка, что влияет на его водопотребность и на подвижность бетонной смеси [6]. В работе [7] описывается влияние ультрафиолетового облучения на воду затворения, применяемую для приготовления цементного камня. Наблюдается существенное (в 1,5 раза) увеличение ранней прочности, то есть достигаемой после выдержки цементного камня в течение 7 суток (рис. 1, знаки +), при увеличении выдержки до 28 суток увеличение прочности уменьшается. Зависимость прочности от времени облучения носит немонотонный характер. Максимум прочности достигается через 5 мин облучения, увеличение времени облучения до 20 минут уже мало сказывается на прочности цементного камня (рис. 1). Если облученную воду применить для затворения цемента спустя 80 минут после облучения, то эффекта облучения не обнаруживается, то есть облученная вода со временем теряет свои активные свойства [7]. Данные факты требуют теоретической интерпретации для прогнозирования перспектив применения активации воды ультрафиолетовым облучением в технологии бетона.

Описание модели

Влияние ультрафиолетового облучения воды затворения на прочность цементного камня будем объяснять с точки зрения клатратно-фрактальной теории строения жидкой воды [8-11]. Структура называется клатратом, если в её полостях (пустотах) находятся молекулы, химически не связанные с окружением. В соответствии с этой теорией молекулы жидкой воды за счет водородных связей образуют рыхлую, многоуровневую фрактальную структуру, в полостях которой содержится часть свободных молекул воды. В процессах гидратации цемента, обуславливающих формирование прочного цементного камня, участвуют свободные молекулы воды, не попавшие в пустоты фрактальной структуры. Поэтому прочность цементного камня зависит от числа свободных молекул воды, не вошедших в клатратные пустоты. При ультрафиолетовом облучении происходят реакции фотолиза воды [12]: 1) $H_2O \rightarrow OH + H$; 2) $H_2O \rightarrow OH + e^- + H^+$. Данные процессы приводят к разрушению водородных связей [13], что обуславливает разрушение фрактально-клатратной структуры жидкой воды, при котором происходит высвобождение молекул свободной воды, не связанных водородными связями с другими молекулами воды. Вследствие этого гидратация ускоряется, и ранняя прочность цементного камня увеличивается. Уменьшение вязкости воды при облучении ультразвуком [11] также указывает на разрушение надмолекулярных, фрактальных структур, обладающих пониженной подвижностью, и на увеличение содержания свободных молекул воды вне клатратов.

Ультрафиолетовое облучение приводит также к появлению катионов водорода. В работе [11] указано, что ионы водорода становятся зародышами формирования фрактально-клатратных структур в воде, пустотами которых захватываются свободные молекулы воды.

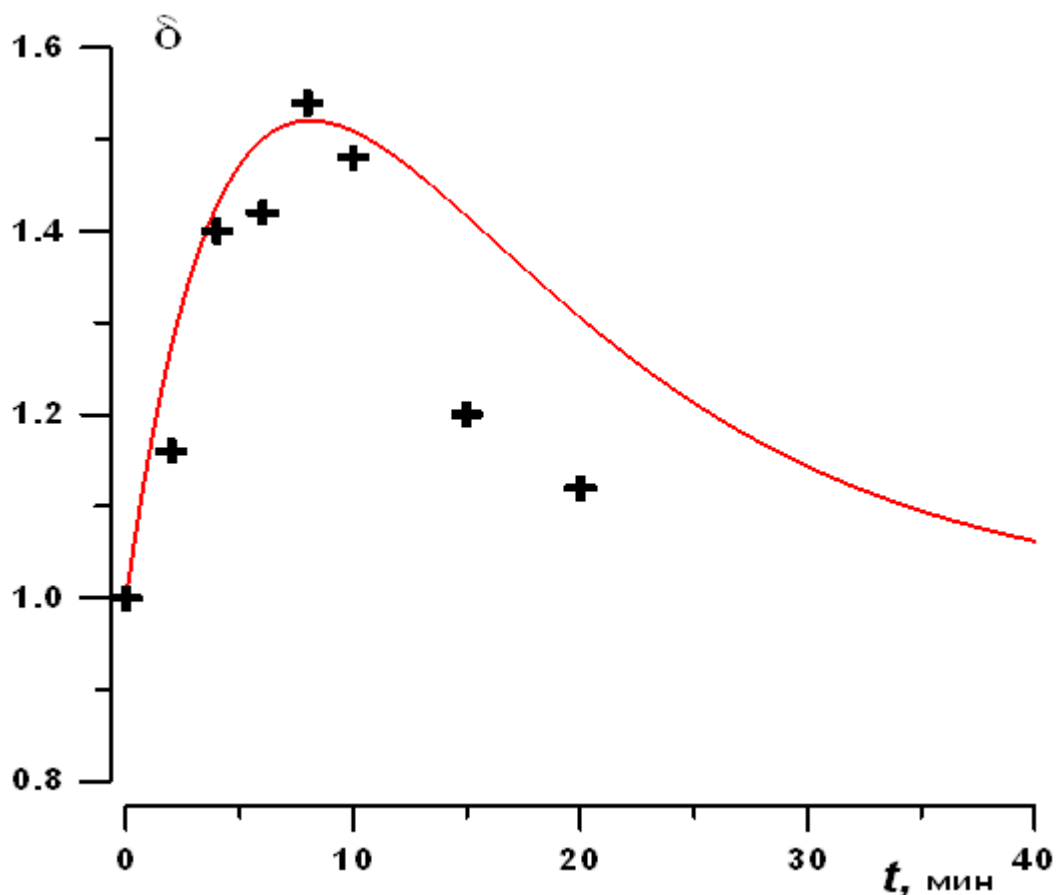


Рисунок 1. Зависимости относительной прочности δ цементного камня семидневной выдержки от времени ультрафиолетового облучения: экспериментальная (знаки +) и теоретическая (сплошная кривая)

Таким образом, при ультрафиолетовом облучении будут проявляться два конкурирующих эффекта: увеличение содержания свободной воды из-за разрушения фрактально-клатратной структуры и уменьшение содержания свободной воды из-за инициированного продуктами фотоллиза восстановления фрактально-клатратной структуры. При этом сначала проходят преимущественно первые процессы, а затем – вторые. Данные тенденции соответствуют экспериментальным данным [7] о немонотонном поведении ранней прочности в зависимости от времени ультрафиолетового облучения воды затворения (рис. 1, знаки +). Облученная вода через 80 мин. теряет свои активные свойства [7], так как фрактальное строение является для жидкой воды термодинамически выгодным и при его разрушении со временем восстанавливается.

Результаты расчетов

В работе [7] даны экспериментальные данные для δ – относительной прочности цементного камня.

$$\delta = \frac{R(t)}{R(0)} \quad (1)$$

Здесь $R(t)$ – зависимость прочности цементного камня от времени облучения воды затворения, $R(0)$ – прочность цементного камня, приготовленного на необлученной воде.

Прочность цементного камня пропорциональна числу свободных молекул воды, не вошедших в пустоты фрактальной структуры.

$$R(t) = A_1 N_{f1}(t) \quad (2)$$

Здесь A_1 – коэффициент пропорциональности, $N_{f1}(t)$ – число свободных молекул воды, не вошедших в пустоты фрактальных структур и поэтому легко доступных для гидратации.

$$N_{f1}(t) = N_{f2} + N_{f3}(t) - N_{f4}(t) \quad (3)$$

Здесь N_{f2} – число свободных молекул воды, изначально не вошедших в пустоты фрактальных структур, $N_{f3}(t)$ – число свободных молекул воды, вышедших из пустот фрактальных структур под действием облучения, $N_{f4}(t)$ – число свободных молекул воды, вошедших в пустоты фрактальных структур, возникших благодаря возникновению под действием облучения центров фракталообразования (ионов H^+), образовавшихся вследствие инициированной облучением диссоциации молекул воды [12].

$$N_{f3}(t) = A_2 \omega_2(t) \quad (4)$$

Здесь A_2 – коэффициент пропорциональности, $\omega_2(t)$ – вероятность распада единичной водородной связи в структуре фрактала при действии облучения в продолжении времени t .

$$\omega_2(t) = 1 - \omega_1(t) \quad (5)$$

$\omega_1(t)$ – вероятность сохранения единичной водородной связи в структуре фрактала при действии облучения в продолжении времени t . Число водородных связей в структуре фрактала с учетом $\omega_1(t)$ опишется соотношением (6).

$$n = n_0 \omega_1(t) \quad (6)$$

Здесь n_0 – начальное число водородных связей в структуре фракталов.

Опишем dn – изменение со временем n – числа водородных связей в структуре фракталов соотношением (7).

$$dn = -\frac{n}{\tau_1} dt \quad (7)$$

Здесь τ_1 – время релаксации первоначальной фрактальной структуры (долговечность отдельной водородной связи в структуре фрактала).

Решение дифференциального уравнения (7) имеет вид (8).

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (8)$$

Из сопоставления выражений (6) и (8) для описания величины $\omega_1(t)$ получаем выражение (9).

$$\omega_1(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (9)$$

$$N_{f4}(t) = A_3 \omega_4(t) \quad (10)$$

Здесь A_3 – коэффициент пропорциональности, $\omega_4(t)$ – вероятность диссоциации молекулы воды.

$$\omega_4(t) = 1 - \omega_3(t) \quad (11)$$

$\omega_3(t)$ – вероятность сохранения молекулы воды без диссоциации под действием облучения в продолжении времени t , которую по аналогии с (9) опишем соотношением (12).

$$\omega_3(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (12)$$

Здесь τ_2 – долговечность молекулы воды под действием облучения.

С учетом вышеприведенных соотношений получаем выражение для относительной прочности (15).

$$R(t) = A_1 \left\{ N_{f2} + A_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] - A_3 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \right\} \quad (13)$$

$$R(0) = A_1 N_{f2} \quad (14)$$

$$\delta = 1 + A_4 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - A_5 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \right\} \quad (15)$$

$$A_4 = \frac{A_2}{N_{f2}}; A_5 = \frac{A_3}{A_2}; \quad (16)$$

Результаты расчетов с использованием выражения (15) согласуются с экспериментальными данными [7] при $A_4 = 2,4$, $A_5 = 1$, $\tau_1 = 6,1$ мин., $\tau_2 = 11,1$ мин и приведены на рис. 1 (сплошная линия).

Обсуждение

Гидратационные процессы, которые приводят к формированию цементного камня, усиливаются ультрафиолетовым облучением вследствие высвобождения молекул свободной воды при разрушении фрактально-клатратной структуры жидкой воды. Ультрафиолетовое облучение приводит также к диссоциации молекул воды, при этом образуются ионы водорода, которые являются зародышами формирования фрактально-клатратных структур в воде, что приводит к уменьшению содержания в воде свободных молекул из-за вхождения в пустоты фракталов. Таким образом, при ультрафиолетовом облучении проявляются два конкурирующих эффекта, которые и обуславливают немонотонное поведение ранней прочности цементного камня от времени ультрафиолетового облучения воды затворения.

Теоретические релаксационные временные зависимости позволяют правильно описать экспериментальные данные по поведению относительной прочности цементного камня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Активация цементных систем. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://m350.ru/articles/more/v/id/93//>.
2. Зарембо В.И., Киселёва О.Л., Колесников А.А., Суворов К.А. Использование слабых импульсов электрического тока в технологии изготовления бетонных и железобетонных изделий и сооружений: Ч.1 // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2004. – №10 (69). – С. 58-59.
3. Павлов А.Н., Гольцов Ю.И., Стельмах С.А., Щербань Е.М. Прочность пенобетона при воздействии переменного электрического поля // Научное обозрение. 2015. – № 10. – С. 147-150.
4. Евтушенко Е.И. Активационные процессы в технологии строительных материалов. Некоторые элементы структурной динамики. – Белгород: Изд-во БелГТУ, 2003. – 195 с.
5. Прокопец В.С. Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ // Строительные материалы. 2003. – № 9. – С. 28-29.
6. Ядыкина В.В. Управление процессами формирования и качеством строительных композитов с учетом состояния поверхности дисперсного сырья. – М.: Изд. АСВ. 2009. – 374 с.
7. Слабожанин Г.Д., Алексеев А.А., Калинин Н.А. О влиянии УФ-облучения воды затворения на прирост прочности цементного камня // Вестник ТГАСУ. 2009. – №2. – С. 102-105.
8. Полинг Л., Полинг П. Химия. – М.: Мир. 1978. – 686 с.
9. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР. 1957. – 182 с.
10. Смирнов А.Н., Лапшин В.Б., Балышев А.В., Лебедев И.М., Гончарук В.В., Сыроежкин А.В. Структура воды: гигантские гетерофазные кластеры воды // Химия и технология воды. 2005. – №2. – С. 11-37.
11. Смирнов А.Н. Надмолекулярные комплексы воды: «эмулоны» // Физика живого. 2010. – №18(2). – С. 23-33.
12. Уэйн Р. Основы и применения фотохимии. – М.: Мир. 1991. – 304 с.
13. Дэвис Д., Джованелли Дж. Биохимия растений – М.: Мир. 1966. – 512 с.

Pavlov Andrej Nikolaevich

Don state technical university, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: and2562@yandex.ru

Goltzov Juri Ivanovich

Don state technical university, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: vollmann@mail.ru

Fractal aspects of the influence of ultraviolet irradiation of mixing water on cement stone strength

Abstract. Concrete technology uses a variety of activating physical factors to control its properties and including to increase strength. The article presents an explanation of a significant (40 %) increase in the strength of cement stone under the influence of ultraviolet radiation on the mixing water. This effect, depending on the time of irradiation, has a nonmonotonic character with the presence of a maximum. The authors consider the influence of ultraviolet irradiation of the mixing water on the strength of cement stone in the framework of the clathrate-fractal theory of the structure of liquid water. In accordance with this theory, liquid water molecules form a fractal structure, in the cavities of which contains part of the free water molecules. In the processes of hydration of cement, causing the formation of a strong cement stone, free water molecules, not trapped in the voids of the fractal structure, are involved. Under ultraviolet irradiation, the fractal structure is partially destroyed, free water molecules outside the fractal structure become larger, as a result, hydration is accelerated, and the strength of cement stone increases. Theoretical relaxation time dependences allow us to correctly describe experimental data on the behavior of the relative strength of cement stone.

In the calculations, the nonmonotonic time dependence of the cement stone strength is reproduced by taking into account the influence of two competing factors: an increase in the free water content due to the destruction of the fractal-clathrate structure and a decrease in the free water content due to the reconstitution of the fractal-clathrate structure initiated by photolysis products.

Keywords: cement stone; strength; fractal structures; clathrates; ultraviolet irradiation; mixing water; hydration; cement; photolysis