

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

2020, №2, Том 12 / 2020, No 2, Vol 12 <https://esj.today/issue-2-2020.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/28SAVN220.pdf>

Ссылка для цитирования этой статьи:

Халюшев А.К., Щербань Е.М., Стельмах С.А., Нажуев М.П., Семенихина А.А., Воробьев Г.А. Твердение цементных паст на основе поверхностно-модифицированных дисперсных минеральных компонентов // Вестник Евразийской науки, 2020 №2, <https://esj.today/PDF/28SAVN220.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

For citation:

Khalyushev A.K., Shcherban' E.M., Stel'makh S.A., Nazhueva M.P., Semenikhina A.A., Vorob'ev G.A. (2020). Hardening of cement pastes based on surface modified dispersed mineral components. *The Eurasian Scientific Journal*, [online] 2(12). Available at: <https://esj.today/PDF/28SAVN220.pdf> (in Russian)

УДК 691

ГРНТИ 67.09.33

Халюшев Александр Каюмович

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, Россия
Доцент кафедры «Технологии вяжущих веществ, бетонов и строительной керамики»
Кандидат технических наук, доцент
E-mail: khaljushev@mail.ru

Щербань Евгений Михайлович

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, Россия
Доцент кафедры «Инженерная геология, основания и фундаменты»
Кандидат технических наук, доцент
E-mail: au-geen@mail.ru

Стельмах Сергей Анатольевич

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, Россия
Доцент кафедры «Инженерная геология, основания и фундаменты»
Кандидат технических наук, доцент
E-mail: sergej.stelmax@mail.ru

Нажуев Мухума Пахрудинович

ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет», Махачкала, Россия
Аспирант
E-mail: nazhueva17@mail.ru

Семенихина Анастасия Андреевна

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, Россия
Бакалавр
E-mail: nasty_semenikhina98@mail.ru

Воробьев Григорий Александрович

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону, Россия
Бакалавр
E-mail: grishawrx@ya.ru

**Твердение цементных паст на основе
поверхностно-модифицированных дисперсных
минеральных компонентов**

Аннотация. В статье рассматривается твердение цементных паст с добавкой ультрадисперсного микрокремнезема сухой газоочистки, которое изучалось на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-1А. Для оптимизации гранулометрического состава композиционного портландцемента предлагается применять способ поверхностного модифицирования с помощью высоковольтного электрического поля. Способ поверхностного модифицирования дисперсных минеральных компонентов бетона включает биполярную обработку цемента и микрокремнезема. В камере электризации под воздействием высоковольтного электрического поля коронного разряда биполярная зарядка осуществляется путем прохождения одной половины потока аэрозоля через положительную единицу зарядного устройства, а другая половина потока – через отрицательную единицу зарядного устройства, затем униполярно заряженные частицы поступают в агломератор с переменным высоковольтным электрическим полем. Сначала исходные дисперсные минеральные компоненты поддаются зарядке в высоковольтном поле коронного разряда, при этом навеска мелкодисперсного компонента («гостевых частиц») насыпается через камеру зарядки с отрицательным коронирующим электродом, а навеска грубодисперсных компонентов («частицы-носители») – через камеру зарядки с положительным коронирующим электродом. Узел камеры электризации состоит из коронирующего электрода, расположенного в центре трубы, который выполнен из медной проволоки диаметром 0,6 мм. Затем униполярно заряженные частицы попадают в камеру агломерации, где под действием высоковольтного переменного электрического поля осуществляются колебания с разной амплитудой и частотой. Крупные частицы осциллируют с большей амплитудой и частотой, чем мелкие частички, градиент частоты и амплитуды колебаний обуславливает увеличение частоты столкновений частиц, что приводит к образованию сфероидальных агломератов. По данным термокинетического анализа установлено повышение степени гидратации после поверхностного модифицирования в высоковольтном электрическом поле дисперсных минеральных компонентов бетона. Результаты рентгенофазового анализа цементного камня свидетельствуют об уменьшении интенсивности дифракционных отражений портландита и повышении интенсивности линий гидросиликатов кальция.

Вклад авторов.

Халюшев Александр Каюмович – автор осуществил написание статьи.

Щербань Евгений Михайлович – автор осуществил написание статьи.

Стельмах Сергей Анатольевич – автор одобрил окончательную версию статьи перед ее подачей на публикацию.

Нажуев Мухума Пахрудинович – автор собрал, проанализировал и интерпретировал материал для статьи.

Семенихина Анастасия Андреевна – автор оказывал участие при оформлении статьи.

Воробьев Григорий Александрович – автор оказывал участие при оформлении статьи.

Ключевые слова: цементная паста; ультрадисперсный микрокремнезем сухой газоочистки; поверхностное модифицирование; высоковольтное электрическое поле; камера электризации; камера агломерации; дисперсный минеральный компонент

Гидравлические вяжущие вещества, состоящие из портландцемента и одного или более неорганических материалов, которые принимают участие в реакциях гидратации и тем самым способствуют образованию продукта гидратации (вспомогательные цементирующие материалы), принято называть композиционными цементами [1–3].

Высококачественные композиционные цементы (High performance blended cements) могут быть получены при использовании комплексной добавки на основе ультрадисперсного микрокремнезема, что позволяет вовлечь в состав цемента большое количество других минеральных добавок без ухудшения его качества [4]. Микрокремнезем, как минеральная добавка, характеризуется наиболее высокой пуццолановой активностью, однако кондиционный микрокремнезем недоступен в больших объемах, а его стоимость в странах Европы составляет 0,25–0,50 EUR/кг [5].

Эффективность применения минеральных добавок и возможность замены ими части клинкерных цементов определяется их пластифицирующим и уплотняющим действием, а также наличием в них активных компонентов, способных взаимодействовать с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующегося при гидратации цемента [6]. Одно из направлений повышения качества бетона реализуется через оптимизацию гранулометрического состава портландцемента, что обеспечивает снижение его водопотребности. Свойства бетона во многом зависят от содержания тонких фракций в цементе, которые также определяют плотность упаковки частиц [7].

Для направленной организации микроструктуры цементного камня считается благоприятным отношение диаметров минеральной добавки (наполнителя) и вяжущего вещества $d_n / d_b < 1$, когда частицы наполнителя служат подложкой, на которую диффундируют продукты новообразований. При этом диффузия возможна как через дисперсионную среду, так и через поверхность сольватных оболочек. Отток вещества в зону контакта препятствует раннему перекрытию поверхности зерен вяжущего зародышами, что должно вызвать углубление процессов гидратации [8].

Чем выше дисперсность и удельная поверхность микронаполнителя, тем он эффективнее и тем меньше его требуется для достижения наибольшего эффекта повышения прочности бетона или снижения расхода цемента [9]. Так называемый «физический фактор» микронаполнителя может благоприятно влиять на формирование структуры на поздней (кристаллизационной) стадии, учитывая то, что ультрадисперсный материал, заполнив поры в структуре твердеющего камня, способствует повышению его плотности [10].

С другой стороны, в основе эффекта микронаполнителя лежит не только «физический фактор» и его гидравлическая активность, но и образование наиболее мелкими зёрнами центров кристаллизации в контактной зоне цемента, повышающих прочность цементного камня и бетона [10]. Частицы наполнителя активизируют процессы гидратации вяжущих и обеспечивают пересыщение жидкой фазы, способствуют увеличению объема и степени кристалличности образующихся гидратов, среди которых возрастает доля низкоосновных гидросиликатов, уплотняющих структуру на контакте с наполнителем [11].

Таким образом, «эффект микронаполнения» сводится к тому, что добавки высокодисперсных минеральных материалов формируют, во-первых, дополнительные центры кристаллизации (химический фактор) и, во-вторых, реализуется влияние поверхностной энергии высокодисперсных частиц (физический фактор), что в целом содействует ускорению твердения и повышению прочности цементных связующих [12; 13].

В то же время высокодисперсные добавки-уплотнители резко увеличивают величину общей удельной поверхности композиционных цементов, что существенно повышает их водопотребность и приводит к снижению марочной прочности (без применения пластификаторов).

Исходя из этого, повышение активности композиционных цементов может осуществляться с применением последних достижений в области химии вяжущих и технологии

бетонов как химическими, так и другими воздействиями, в том числе механическими или электрофизическими [14–17].

Целью исследования является изучение процесса твердения цементных паст на основе поверхностно модифицированных дисперсных минеральных компонентов бетона в высоковольтном электрическом поле.

Характеристика исходных материалов. Для получения цементных паст применяли:

- портландцемент Балаклевского цементного комбината (БЦК) марки ПЦ I-500-Н;
- микрокремнезем Стахановского завода ферросплавов, полученный при сухой очистке газов в рукавных фильтрах (МКСГ).

Термокинетический анализ (скорость тепловыделения) композиционного портландцемента с добавкой ультрадисперсного микрокремнезема сухой газоочистки (МКСГ) проводили на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-1А при температуре 30 °С. Для этого в стеклянную ампулу из молибденового стекла помещали предварительно взвешенные на аналитических весах навески композиционного цемента и воды (таблица 1). Ампулы исследуемых образцов запаивали, избегая нагревания навески. После охлаждения спая ампулы интенсивно встряхивали в течение минуты и помещали в рабочую ячейку установки ДАК-1-1А. Наблюдение за процессом тепловыделения вяжущего вели в течение шести суток. Калориметр работал в режиме автоматической компенсации тепловыделения. Скорость диаграммной ленты – 20 мм/час, шкала в масштабе 1:10:5. Предварительно перед проведением эксперимента для удаления с поверхности цемента адсорбированной влаги образцы помещали в эксикатор над хлористым кальцием на 48 часов.

Таблица 1

Составы цементных паст

№ ампулы	Наименование состава	Массы навесок реагентов, г		В/Ц	Масса запаянной ампулы, г
		цемент	вода		
1	ПЦ (контрольный К1)	0,5007	0,3003	0,6	3,8689
2	ПЦ+25 % МКСГ (контрольный К2)	0,5005	0,3014		3,5828
3	ПЦ+25 % МКСГ (модифицированный М)	0,5004	0,3001		3,8289

Составлено авторами

Ультрадисперсную минеральную добавку микрокремнезема вводили взамен части портландцемента в количестве 25 %. Исходное водоцементное отношение для всех составов принято 0,6.

Поверхностное модифицирование портландцемента частицами микрокремнезема осуществлялось в экспериментальной установке, схема которой представлена на рисунке 1.

Установка для поверхностного модифицирования цемента состоит из камеры электризации частиц 1 и агломератора 2. Камера электризации частиц 1 разделена на две секции перегородкой из диэлектрического материала 3, в первую секцию устанавливается коронирующий электрод 4 и на него подается отрицательный потенциал, а в другую секцию соответственно устанавливается электрод с положительным потенциалом 5. При этом внешний осадительный электрод 6 в первой секции будет положительным, а в другой секции отрицательным электродом 7. На выходе из агломератора 2 образуется сфероидальный цемент 8. На агломерат действует высоковольтное переменное электрическое поле 9. Заземление агломерата осуществляется с помощью электрода 10 [18].

Способ поверхностного модифицирования дисперсных минеральных компонентов бетона включает биполярную обработку цемента и микрокремнезема. В камере электризации

под воздействием высоковольтного электрического поля коронного разряда биполярная зарядка осуществляется путем прохождения одной половины потока аэрозоля через положительную единицу зарядного устройства, а другая половина потока – через отрицательную единицу зарядного устройства, затем униполярно заряженные частицы поступают в агломератор с переменным высоковольтным электрическим полем.

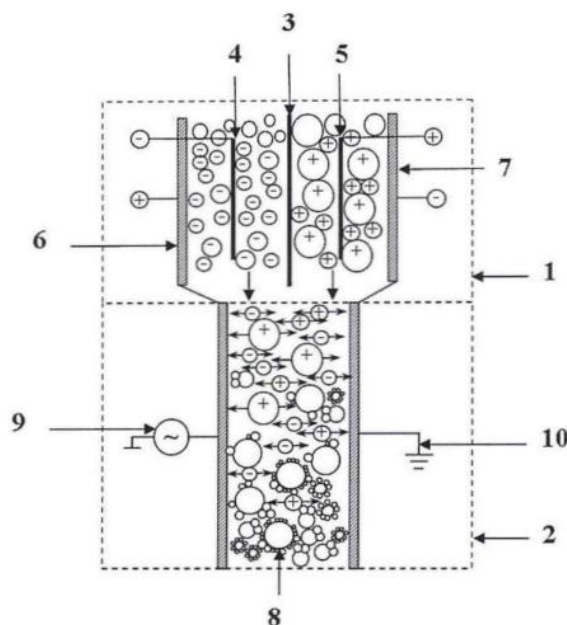


Рисунок 1. Схема экспериментального устройства для поверхностного модифицирования портландцемента высокодисперсными минеральными добавками [18] (составлено авторами)

Сначала исходные дисперсные минеральные компоненты поддаются зарядке в высоковольтном поле коронного разряда, при этом навеска мелкодисперсного компонента («гостевых частиц») насыпается через камеру зарядки с отрицательным коронирующим электродом, а навеска грубодисперсных компонентов («частицы-носители») через камеру зарядки с положительным коронирующим электродом. Узел камеры электризации состоит из коронирующего электрода, расположенного в центре трубы, который выполнен из медной проволоки диаметром 0,6 мм. Камера электризации имеет следующие вольтамперные характеристики: напряженность электрического поля $E = 18\text{--}20$ кВ/см, сила тока $I = 30\text{--}50$ мА.

Затем униполярно заряженные частицы попадают в камеру агломерации, где под действием высоковольтного переменного электрического поля осуществляются колебания с разной амплитудой и частотой. Крупные частицы осциллируют с большей амплитудой и частотой, чем мелкие частички, градиент частоты и амплитуды колебаний обуславливает увеличение частоты столкновений частиц, что приводит к образованию сфероидальных агломератов [18].

Результаты экспериментов. Характер термокинетических кривых скорости тепловыделения при твердении цементной пасты с добавкой 25 % микрокремнезема (K2) свидетельствует о незначительном замедлении процесса гидратации в сравнении с контрольным образцом на основе клинкерного портландцемента K1 (рисунок 2), что зафиксировано снижением интенсивности первого экзоэффекта.

В еще большей мере снижается высота первого экзоэффекта для образца из модифицированного композиционного цемента. Это связано, во-первых, с уменьшением содержания клинкерной составляющей вяжущего, во-вторых, вероятно с тем, что слой ультрадисперсных частиц микрокремнезема, а также продуктов гидратации на поверхности зерен портландцемента блокирует доступ воды к поверхности цемента.

Экстремум второго экзоэффекта для портландцементной пасты (К1) зафиксирован через 9,5 часов гидратации, в то же время добавка микрокремнезема сдвигает его положение до 13–14 часов для контрольного образца (К2) и 15–16 часов – для модифицированного образца (М). При этом максимальная величина тепловыделения наблюдается именно для модифицированного в высоковольтном электрическом поле композиционного цемента, что свидетельствует о повышении его степени гидратации.

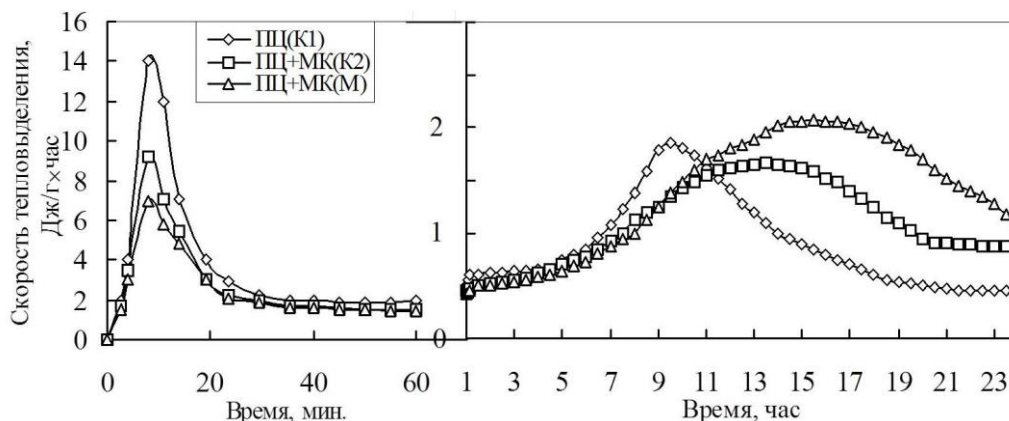


Рисунок 2. Кривые тепловыделения цементных паст с 25 % добавкой ультрадисперсного микрокремнезема МКСГ: 1 – контрольный образец – ПЦ (К1); 2 – контрольный образец ПЦ+25 % МКСГ (К2); 3 – модифицированный образец ПЦ+25 % МКСГ (М) (составлено авторами)

Эти данные согласуются с результатами рентгенофазового анализа цементного камня, твердевшего при нормальных условиях в течение 28 суток (рисунок 3).

Для модифицированного композиционного портландцемента наблюдается снижение интенсивности дифракционных отражений линий алита ($d = 0,386; 0,277; 0,176$ нм) и портландита ($d = 0,491; 0,311; 0,263; 0,193; 0,170$ нм) при одновременном увеличении линий, характерных для низкоосновных гидросиликатов кальция ($d = 0,304; 0,280; 0,182$ нм).

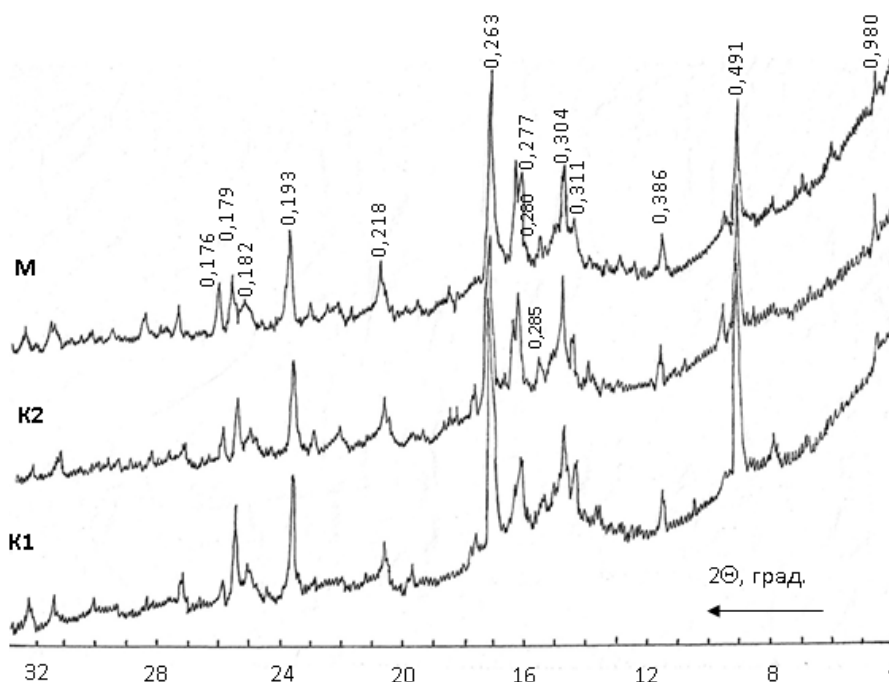


Рисунок 3. Рентгенограммы образцов цементного камня в возрасте 28 суток нормального твердения (обозначения см. таблицу 1) (составлено авторами)

По данным термокинетического анализа установлено повышение степени гидратации после поверхностного модифицирования в высоковольтном электрическом поле дисперсных минеральных компонентов бетона. Результаты рентгенофазового анализа цементного камня свидетельствуют об уменьшении интенсивности дифракционных отражений портландита и повышении интенсивности линий гидросиликатов кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества: Учеб. для вузов. М.: Стройиздат, 1986. 464 с.
2. Тейлор Х. Химия цемента / Хэл Тейлор; [пер. с англ.]. М.: Мир, 1996. 560 с.
3. Daderko G. Specifying blended cements for performance and strength // The Construction Specifier <http://www.lafarge-na.com>.
4. Sobolev K.G. High performance cement: discovering new horizons / K.G. Sobolev, S.V. Soboleva // Creating with Concrete: the International Conf., 1999: Proc. Dundee (Scotland), 1999. P. 211–217.
5. Collepardi M., Ogoumah Olagot J.J., Troli R. [at el] Combination of Silica Fume, Fly Ash and Amorphous Nano-Silica in Superplasticized High-Performance Concretes // the VII AIMAT Congress, 2004: Proc. Ancona (Italy), 2004.
6. Афанасьев Н.Ф., Целуйко М.К. Добавки в бетоны и растворы / Киев: Будивельник, 1989. 128 с.
7. Chatterjee A.K. Bensted J. Barnes P. Special cements: in Structure and Performance of Cements / Second ed. London, New York: Spon Press, 2002. P. 186–237.
8. Соломатов В.И., Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Сиренко А.В. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости. Киев: Будивельник, 1991. 144 с.
9. Красный И.М. О механизме повышения прочности бетона при введении микронаполнителя // Бетон и железобетон. 1987. № 5. С. 10–11.
10. Каприелов С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов // Бетон железобетон. 1995. № 4. С. 16–20.
11. Ольгинский А.Г. Особенности контактообразования в цементных бетонах с минеральным микронаполнителем // Вісник Донбаської держ. академії буд-ва і арх-ри. 2004. № 2004 – 1(43), Т. 1. С. 134–140.
12. Erdem T.K., önder Kirca Use of binary and ternary blends in high strength concrete // Constr. Build. Mater. 2008. Vol. 22, No 7. P. 1477–1483.
13. Бабков В.В., Капитонов С.М., Онищенко И.В., Полак А.Ф. «Эффект микронаполнителя» в технологии цементных бетонов и его природа // Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении: всес. конф., 23–25 мая 1989 г.: тезисы докл. Ч. 4. Белгород: БТИСМ, 1989. С. 54–55.
14. Пат. 2715276 Российская Федерация, МПК С04В 40/02. Способ поверхностного модифицирования цемента / Зайченко Н.М., Халюшев А.К., Стельмах С.А., Щербань Е.М., Нажуев М.П., Чернильник А.А.; заявитель и патентообладатель

- Ростов-на-Дону, ДГТУ. – № 2019138010, заявл. 25.11.2019; опубл. 26.02.2020, Бюл. № 6. 8 с.: ил.
15. Щербань Е.М., Гольцов Ю.И., Ткаченко Г.А., Стельмах С.А. Рецептурно-технологические факторы и их роль в формировании свойств пенобетонов, полученных из смесей, обработанных переменным электрическим полем // Инженерный вестник Дона, 2012, № 3 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2012/905.
 16. Shuisky A., Stelmakh S., Shcherban E., Torlina E. Recipe-technological aspects of improving the properties of nonautoclaved aerated concrete. MATEC Web of Conferences 129, 05011 (2017); https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2017/43/mateconf_icmtmte2017_05011.pdf.
 17. Явруян Х.С., Холодняк М.Г., Шуйский А.И., Стельмах С.А., Щербань Е.М. Влияние некоторых рецептурно-технологических факторов на свойства неавтоклавного газобетона // Инженерный вестник Дона, 2015, № 4 URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3431>.
 18. Павлов А.Н., Гольцов Ю.И., Стельмах С.А., Щербань Е.М. Прочность пенобетона при воздействии переменного электрического поля // Научное обозрение. 2015. № 10–1. С. 147–150.

Khalyushev Aleksandr Kayumovich

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

Shcherban' Evgenii Mikhailovich

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

Stel'makh Sergei Anatol'evich

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

Nazhnev Mukhuma Pakhrudinovich

Dagestan state technical university, Makhachkala, Russia
E-mail: nazhnev17@mail.ru

Semenikhina Anastasiya Andreevna

Don state technical university, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: nasty_semenihina98@mail.ru

Vorob'ev Grigorii Aleksandrovich

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

Hardening of cement pastes based on surface modified dispersed mineral components

Abstract. The article discusses the hardening of cement pastes with the addition of ultrafine silica fume silica dry gas, which was studied on a differential automatic calorimeter DAK-1-1A. To optimize the particle size distribution of composite Portland cement, it is proposed to use the surface modification method using a high-voltage electric field. The method of surface modification of dispersed mineral components of concrete includes bipolar treatment of cement and silica fume. In the electrification chamber under the influence of a high-voltage electric field of a corona discharge bipolar charging is carried out by passing one half of the aerosol stream through the positive unit of the charger, and the other half of the stream through the negative unit of the charger, then the unipolar charged particles enter the sinter with an alternating high-voltage electric field. Initially, the initial dispersed mineral components can be charged in a high-voltage field of a corona discharge; in this case, a sample of a finely dispersed component (“guest particles”) is poured through a charging chamber with a negative corona electrode, and a sample of coarsely dispersed components (“guest particles”) through a charging chamber with a positive corona electrode. The site of the electrification chamber consists of a corona electrode located in the center of the pipe, which is made of copper wire with a diameter of 0.6 mm. Then unipolarly charged particles enter the agglomeration chamber, where under the influence of a high-voltage alternating electric field, vibrations with different amplitudes and frequencies are carried out. Large particles oscillate with a larger amplitude and frequency than small particles, the gradient of the frequency and amplitude of oscillations causes an increase in the frequency of collisions of particles, which leads to the formation of spheroidal agglomerates. According to thermokinetic analysis, an increase in the degree of hydration after surface modification in the high-voltage electric field of dispersed mineral components of concrete was established. The results of x-ray phase analysis of cement stone indicate a decrease in the intensity of diffraction reflections of portlandite and an increase in the intensity of lines of calcium hydrosilicates.

Keywords: cement paste; ultrafine silica fume; dry gas purification; surface modification; high-voltage electric field; electrification chamber; agglomeration chamber; dispersed mineral component