

# СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

УДК 622.733:537.064.32

*САФРОНОВ ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ, канд. техн. наук, доцент,  
v.n.safronov@mail.ru  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

## **ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ АКТИВАЦИИ ТВЕРДЫХ КОМПОНЕНТОВ**

Приведены результаты физико-химических исследований процессов структурообразования цементного камня при высоковольтной обработке коронным разрядом компонентов вяжущих гидравлического твердения. Эффекты от высоковольтной активации клинкерных минералов оценивались по рентгенофазовому, дериватографическому, спектральному и электронно-микроскопическому анализу. Установлено, что воздействие высоковольтного коронного разряда на алит приводит к изменению характера кристаллизации, морфологии и количества новообразований в твердеющей системе. Рассмотрены вопросы влияния дисперсной фазы высоких концентраций на структуру поля короны и его характеристики.

**Ключевые слова:** клинкерные минералы; высоковольтный разряд; активация; корона; время обработки; прочность; морфология; дисперсная фаза.

*VLADIMIR N. SAFRONOV, PhD, A/Professor,  
v.n.safronov@mail.ru  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia*

## **STRUCTURE FORMATION IN CEMENT BRICK USING HIGH-VOLTAGE CORONA DISCHARGE FOR HYDRAULIC CEMENT COMPONENTS**

The paper presents physicochemical investigations of the structure formation in cement brick provided by high-voltage corona discharge treatment of binder components of hydraulic cements. The effect from the high-voltage corona discharge applied to clinker minerals is evaluated by the X-ray phase, thermal, spectral, and electron-microscopic analyses. It is found that the effect from the high-voltage corona discharge applied to alite modifies the crystallization process, morphology, and the amount of new formations in the hardening system. The ef-

fect of dispersion phase of high concentrations is studied in relation to the structure of the corona field and its parameters.

**Keywords:** clinker minerals; high-voltage discharge; activation; corona; processing time; strength; morphology; dispersion phase.

Создание инновационных технологий при наличии энергетических и материальных ресурсов в строительной индустрии сопряжено с расширением фундаментальных и прикладных исследований в области строительного материаловедения, с получением нового класса строительных материалов – активированных композитов и их компонентов [1]. Последнее в значительной степени связывается с развитием электрофизических технологий активации. При этом одним из перспективных направлений является использование сильных электрических полей в технологических процессах [2–5], в первую очередь, технологии активации высоковольтным коронным разрядом сыпучих материалов. Коронный разряд – это один из видов газового разряда, возникающего в резконеоднородных электрических полях, в которых ионизационные процессы могут происходить только в узкой области вблизи электродов с малым радиусом кривизны поверхности, где напряженность электрического поля гораздо больше, чем в остальной части промежутка. Электроды, вблизи которых существует корона, называются коронирующими, а область коронирования называется чехлом короны. Вследствие ионизации и сопутствующих ей процессов рекомбинации и перехода возбужденных атомов в нормальное состояние корона сопровождается свечением, характерным потрескиванием и появлением запаха озона [6].

В большинстве своем исследование по выявлению особенностей поведения отдельных частиц и их взаимодействия с полем коронного разряда относится к случаю, когда объемный заряд частиц практически не изменяет структуру и характеристики разряда. Это предусматривает наличие весьма малой плотности объемного заряда дисперсной фазы, что ограничивает применение результатов исследований к явлениям в процессах, происходящих в действующих аппаратах. Такое состояние диктует необходимость рассмотрения вопросов поведения дисперсной фазы высоких концентраций в поле коронного разряда, в первую очередь, влияние дисперсной фазы на характеристики короны, изменение плотности объемного заряда и напряженности электрического поля, взаимосвязь дисперсной фазы и кинетики ударной зарядки.

Представляя коронирующий промежуток как некоторый объем, обладающий определенной энергией и выделяющий в окружающее пространство избыток энергии, поступающей от источника для процесса зарядки, можно прописать уравнение баланса энергии в промежутке и в зависимости ее составляющих от концентрации дисперсной фазы [7]. Дисперсная фаза уменьшает суммарную плотность объемного заряда в области коронирующего электрода и увеличивает ее у периферийного электрода. В целом дисперсная фаза всегда увеличивает средние значения суммарной плотности объемного заряда и, следовательно, суммарный объемный заряд в промежутке. Перераспределение поля, происходящее под действием дисперсной фазы, вызывает также изменение предельного заряда частицы, находящейся в данной точке.

Дисперсная фаза, перераспределяя поле, перераспределяет также и плотность собственного объемного заряда, как бы перемещая свой заряд к периферийному электроду.

Следует однако отметить, что перераспределение поля практически не вызывает изменения суммарного объемного заряда, приобретенного дисперсной средой за бесконечно большое время.

Уменьшение коронного тока из-за увеличения суммарной плотности объемного заряда будет разным в зависимости от геометрии коронирующей системы. Цилиндрическая система является реальной и имеет достаточно широкое распространение в аппаратах электрофизической техники (ЭИТ). Плоская же система является гипотетической и нереальной с точки зрения осуществления коронного разряда. Однако при многоигловой или многопроволочной системах, когда шаг между ними намного меньше величины промежутка, такие системы с некоторым приближением можно рассматривать как плоские и применить к ним соотношения для анализа влияния дисперсной фазы на характеристики разряда.

В табл. 1 приведены значения прочности в различные сроки твердения алитового и белитового камня, приготовленного на активированных предварительно алите и белите высоковольтным коронным разрядом при напряжении на рабочем электроде, равном 67 кВ. Диаметр медного рабочего электрода равен 1 мм. Технология процесса обработки исключала гальваническую связь объекта активации (алита или белита) с рабочим и заземленным электродами.

Таблица 1

**Прочность алитового и белитового камня в различные сроки твердения**

Клинкерный минерал	Прочность камня из активированных клинкерных минералов, МПа, в сроки твердения, сут		
	7	14	28
Алит	10,3	12,8	17,8
Белит	2,0	3,8	8,6

Увеличение диаметра рабочего высоковольтного электрода до 5 мм приводит к росту прочности алитового камня до 29,3 МПа при 28-суточном твердении.

Воздействие высоковольтного коронного разряда на поверхность твердых тел сопровождается рядом эффектов, к основным из которых следует отнести: электростатические, механические, химические.

Электростатические эффекты связаны как с течением электрических зарядов с обрабатываемой поверхности, так и с проникновением их внутрь вещества, создавая в поверхностных слоях поле, ориентирующее диполи. Течение зарядов в пористых диэлектриках (или в сыпучих материалах, находящихся в статическом состоянии) имеет некоторую особенность, связанную как с поверхностной проводимостью (медленный процесс, длящийся около секунды и более), так и пробоем газовых промежутков, образуемых порами.

Последнее происходит тогда, когда электрическое поле, созданное накопленными зарядами, достигнет достаточной величины, и этот процесс протекает весьма быстро ( $\sim 10^{-8}$  с).

Механические эффекты от воздействия высоковольтного коронного разряда проявляются в виде отслаивания поверхности материала или даже образования трещин. В образовании и развитии этих дефектов могут, вероятно, участвовать различные механизмы:

- уменьшение плотности поверхностного слоя вещества, ведущее к растяжению поверхностной зоны;
- накопление зарядов, инъецированных в виде молекулярных ионов и последующее образование газовых полостей внутри материала;
- локальное накопление зарядов на поверхности, вызывающее перфорацию поверхностного слоя микропробоями.

Рассеиваемая на поверхности энергия последних, а также энергия, доставляемая на поверхность вещества в потенциальной форме в виде нейтрализации заряженных частиц, возбужденных атомов и молекул газа или рекомбинацией атомов газа, заставляет колебаться атомы и молекулы поверхностного слоя вещества, разрывает связи в твердом теле, перемещает его частицы, которые перегруппировываются в новое равновесное состояние. Следует отметить, что сформировавшиеся таким образом микронеровности на поверхности вещества могут привести к локальному увеличению электрического поля, т. е. удельной поверхностной энергии, и, как следствие, сопровождаться образованием реакционно-способных участков.

Образование разрядом высокоактивных химических соединений, присутствие кислорода в большинстве обрабатываемых материалов и энергия, доставляемая различными отмеченными выше механизмами, – все это способствует течению на поверхности химических реакций.

Физико-химическими исследованиями определены основные эффекты от высоковольтной обработки клинкерных минералов.

Рентгеновские дифрактограммы исходного трехкальциевого силиката содержат линии СаО, причем их количество и интенсивность выше у активированных коронным разрядом образцов по сравнению с контрольными. Дифракционные отражения СаО (2,79; 2,76; 2,32; 2,31 и др. у активированных образцов) свидетельствуют о деформации связи кристаллической решетки под воздействием высоковольтного коронного разряда. Ослабление и разрыв связей Са-О-Si приводит к интенсивному выщелачиванию и переходу ионов Са<sup>2+</sup> в раствор. Получено увеличение рН алитового теста.

ИК-спектры (рис. 1) продуктов гидратации обработанного высоковольтным коронным разрядом трехкальциевого силиката свидетельствуют об островной структуре большей части образующихся гидросиликатов кальция. Практическое отсутствие на спектрах полос характерно для гидроксидов, свидетельствует о связывании оксида кальция продуктами гидратации и об образовании гидросиликатов кальция группы тоберморитов.

Кривые дифференциально-термического анализа образцов показывают стимулирующее влияние коронного разряда на процессы фазообразования (рис. 2–7).

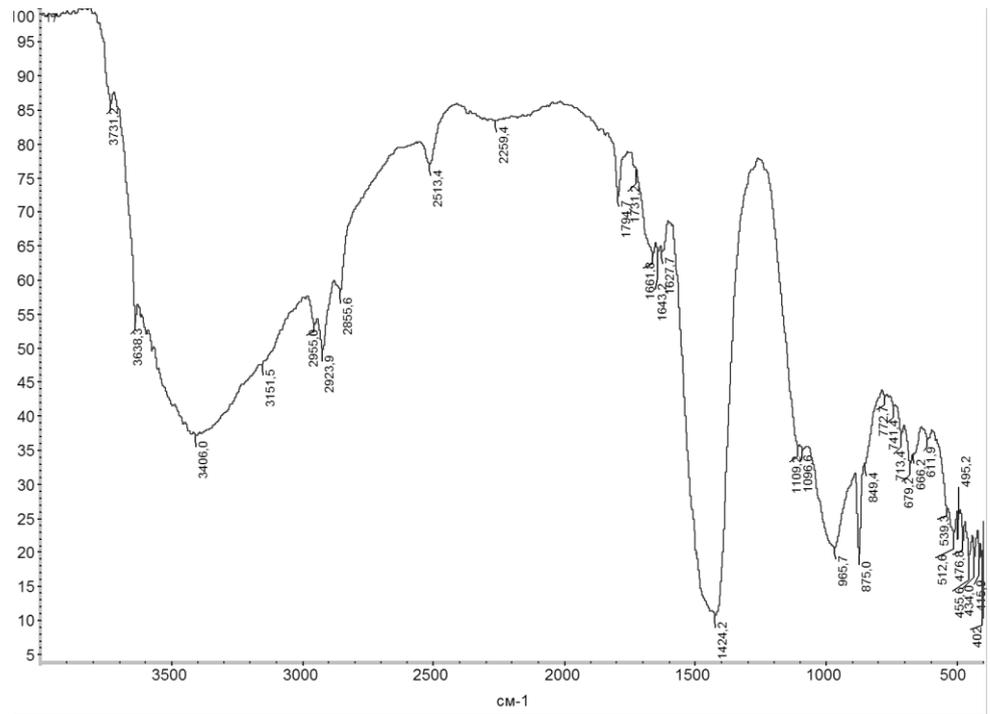


Рис. 1. ИК-спектр экспериментального образца в возрасте 28 сут

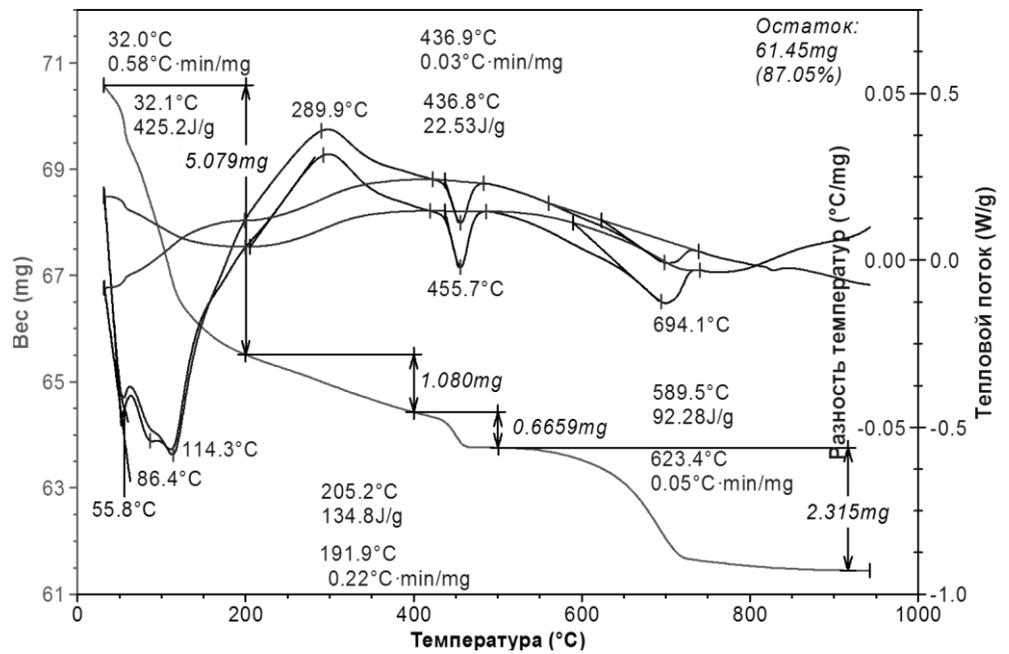


Рис. 2. Контрольный образец 3 сут

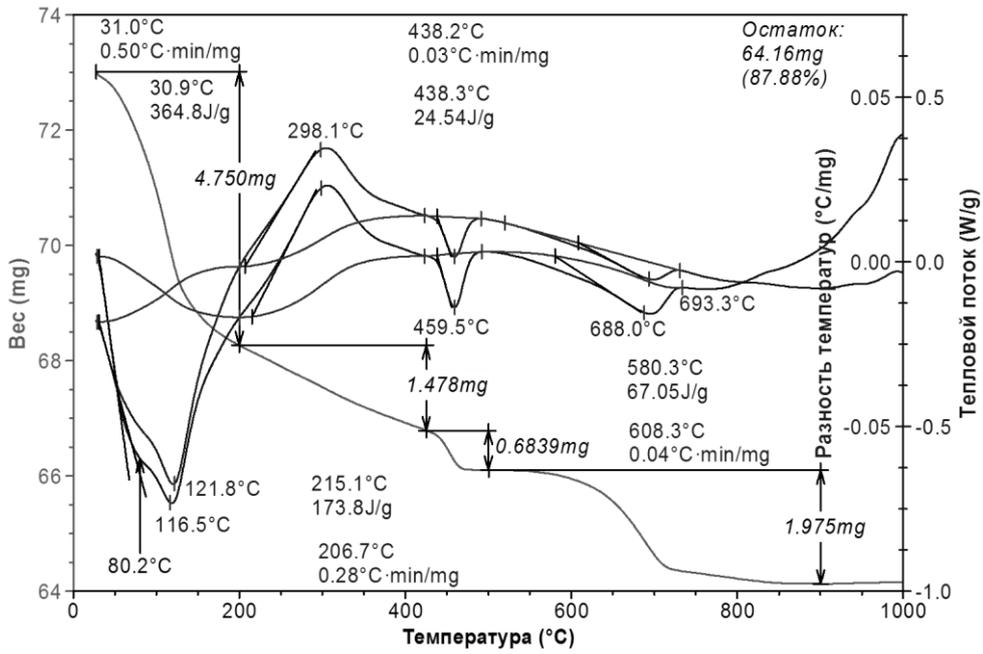


Рис. 3. Экспериментальный образец 3 сут

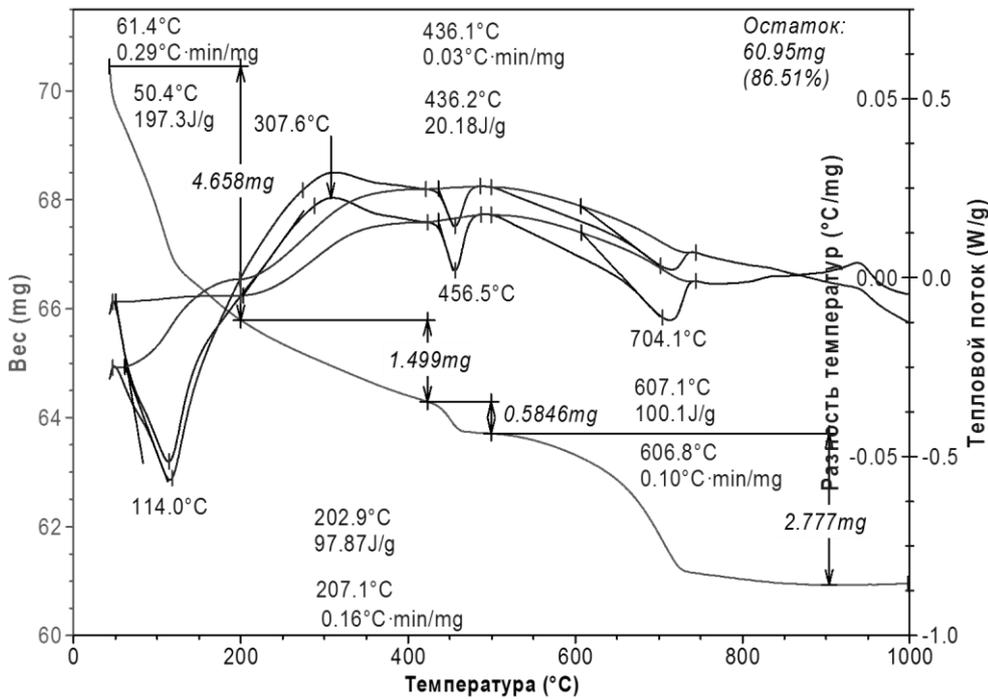


Рис. 4. Контрольный образец 7 сут

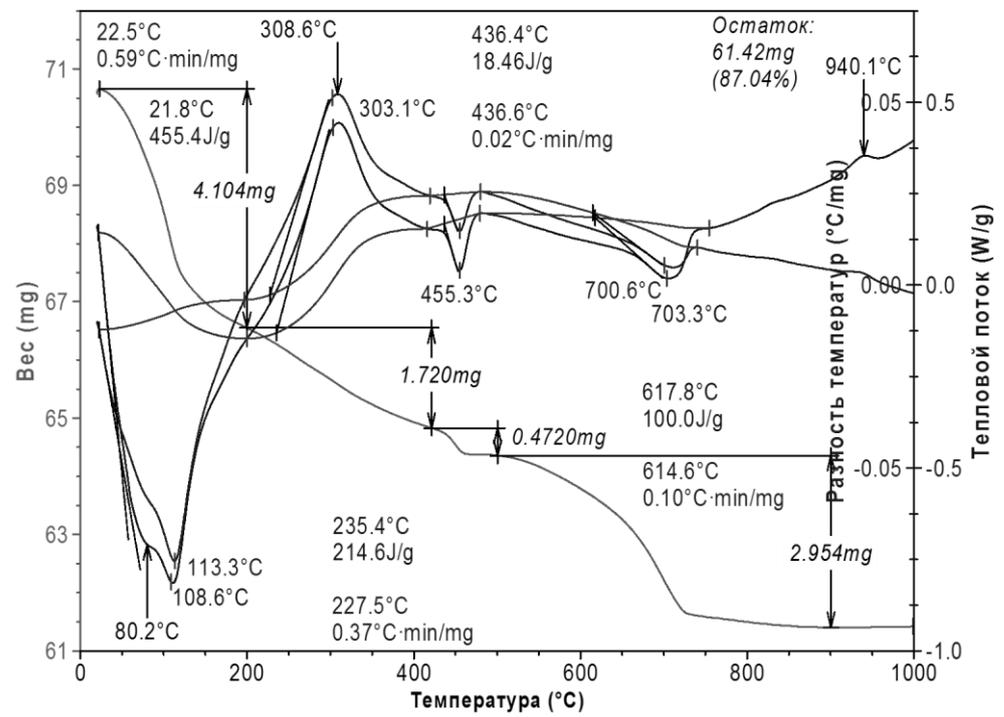


Рис. 5. Экспериментальный образец 7 сут

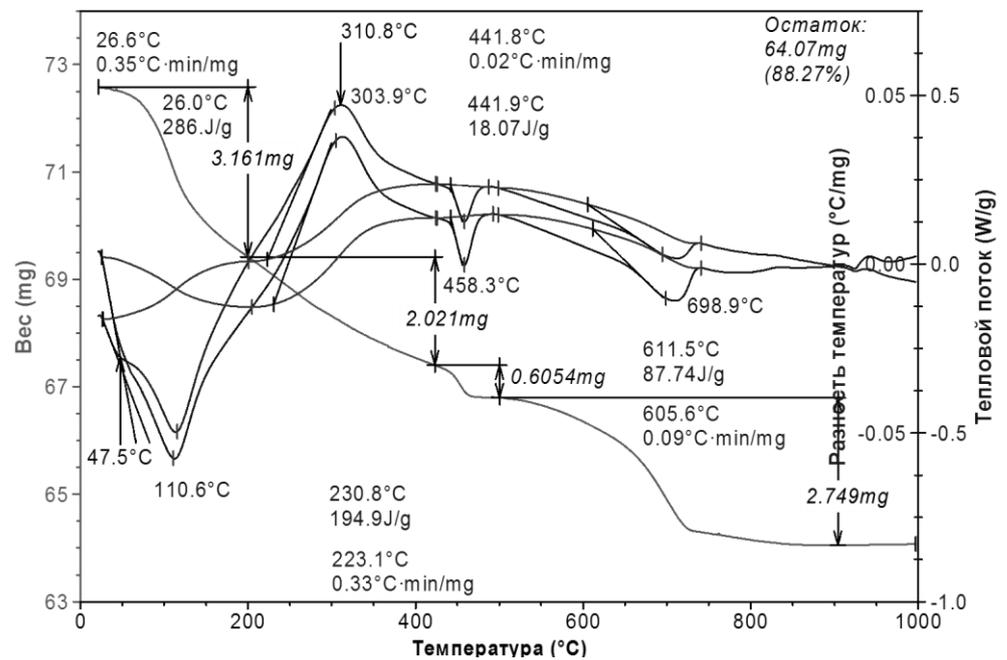


Рис. 6. Контрольный образец 28 сут

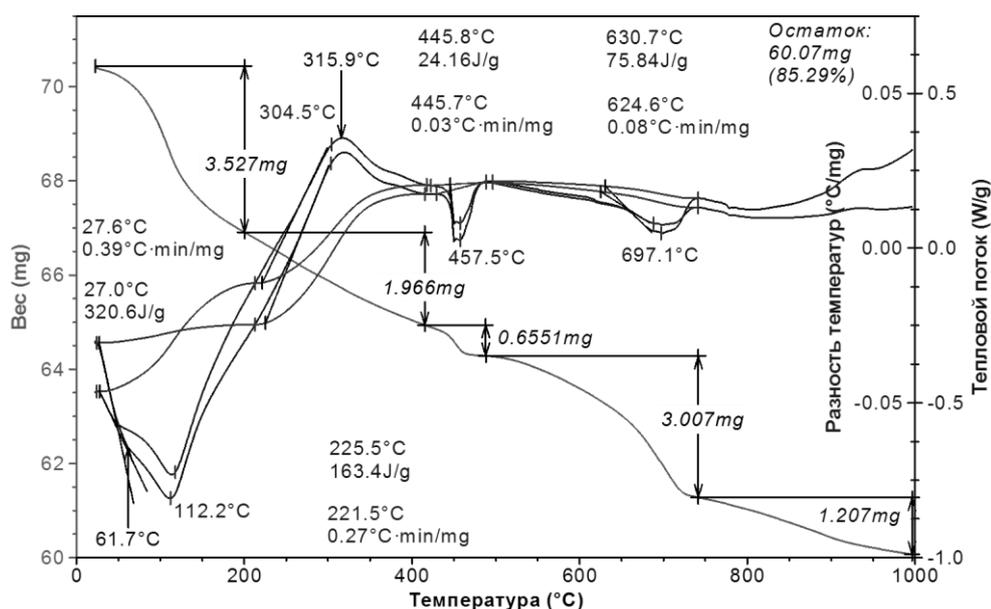


Рис. 7. Экспериментальный образец 28 сут

Анализ дериватограмм показывает, что увеличивается количественное содержание низкоосновных гидросиликатов кальция, на что указывает значительный рост эндотермического эффекта при 140–200 °С. Эффект при 520 °С уменьшается вдвое, что свидетельствует об уменьшении содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , что хорошо согласуется с данными рентгенофазового и спектрального анализа.

Как видно из табл. 2, наиболее сильно отличаются температуры эндоэффектов, связанные с выделением воды, при активации цемента коронным разрядом наблюдается сдвиг температур вправо. Потеря массы, характеризующая выделение свободной (несвязанной) воды, выше для неактивированной системы.

Таблица 2

**Эндотермические эффекты активированной цементной системы**

1 эндо	2 эндо	3 экзо	Потеря массы 1	Потеря массы 2	Тепловой поток 1	Тепловой поток 2
3 сут						
86,4	114,3	289,9	5,07	1,08	425,2	22,53
116,5	121,8	208,1	4,75	1,48	364,8	24,54
7 сут						
62,8	114,0	307,6	4,67	1,50	197,3	20,16
108,6	113,3	308,6	4,10	1,72	455,4	18,46
28 сут						
47,5	110,6	310,8	3,16	2,02	286,0	18,07
61,7	112,2	315,9	3,53	1,97	320,6	24,16

Значения тепловых потоков наиболее сильно отличаются при температурах, близких к 100 °С, в то время как для высоких температур разница незначительная.

Эти данные указывают на более прочную связь молекул воды с компонентами цементной системы при ее активации. Отсутствие каких-либо существенных изменений в ИК-спектрах позволяет предполагать, что наблюдаемые эффекты упрочнения цементных композиций связаны с поведением воды.

Электронно-микроскопические снимки микроструктуры продуктов гидратации до и после обработки коронным разрядом указывают на изменения характера кристаллизации, морфологии и количество новообразований. В отличие от контрольных серий в морфологии гидросиликатов наблюдается переход от беспорядочной сетки пространственного каркаса (для контрольных образцов) до образования двух разновидностей алита для активированных образцов. Первая разновидность – это шаровые сростки тонкоигольчатых кристаллов гидросиликатов кальция типа CSH (I) CSH (II). Вторая разновидность – ориентированные сростки крупных игольчатых кристаллов гидросиликатов кальция группы тоберморитов размером от 5 до 10 мкм. Размеры кристаллов Ca(OH)<sub>2</sub> минимальны и составляют 1–4 мкм. Остатки негидратированных зерен алита окружены плотным слоем тонкоигольчатых кристаллов кальция. При этом отмечается развитая наружная поверхность за счет возникновения игольчатых новообразований.

Опираясь на существующие представления о поведении твердых тел кристаллического строения в сильных полях, можно утверждать, что установленная деформация связей кристаллической решетки, ослабление и разрыв связи Ca-O-Si будут зависеть от условий энергонагружения при высоковольтной обработке коронным разрядом. Это обязано различию в течении процессов структурообразования, в первую очередь, в изменении сорбционных свойств и образовании гидросиликатов при различных энергетических и режимных условиях высоковольтной обработки коронным разрядом.

Таким образом, физико-химическими исследованиями установлено, что высоковольтная активация вяжущих коронным разрядом стимулирует процессы структурообразования и способствует формированию структур твердения с более высокими эксплуатационными характеристиками. При этом показано, что наряду с широко принятыми представлениями о воздействии коронного разряда на обрабатываемую поверхность ответственными за последнее действие обработки наряду с изменением поверхностных свойств являются объемные изменения, связанные с деформациями кристаллических решеток клинкерных минералов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сафронов, В.Н. Электрофизические технологии в производстве строительных материалов / В.Н. Сафронов. – Томск : Изд-во ТГАСУ, 2014. – 420 с.
2. Попков, В.И. Коронный разряд в линии сверхвысокого напряжения. Избранные труды / В.И. Попков. – М. : Наука, 1990. – 256 с.
3. Высоковольтная активация вяжущих на основе портландцемента – эффективный путь регулирования физико-химических процессов гидратации и экономии цемента / В.И. Верещагин, В.Н. Сафронов, О.В. Силкина [и др.] // Труды 8-го Всесоюзного науч-

- но-технического совещания по химии и технологии цемента. – М. : Союзстройматериалы, 1991. – С. 173–176.
4. Вагнер, Г.Р. Физико-химия процессов активации цементных дисперсий / Г.Р. Вагнер. – Киев : Наукова думка, 1990. – 200 с.
  5. Сафронов, В.Н. Оптимизация процессов активации клинкерных минералов цемента высоковольтным коронным разрядом / В.Н. Сафронов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2016. – № 6. – С. 170–180.
  6. Техника высоких напряжений / В.Ф. Вазов, Ю.И. Куртенок, Г.Е. Куртенок [и др.]. – Томск : ТПУ, 2009. – 232 с.
  7. Цатурян, А.И. О плотности объемного заряда в поле коронного разряда при наличии дисперсной фазы / А.И. Цатурян // Электронная обработка материалов. – 1969. – № 3. – С. 67.

## REFERENCES

1. Safronov V.N. Elektrofizicheskie tekhnologii v proizvodstve stroitel'nykh materialov [Electrophysical production technologies for construction materials]. Tomsk: TSUAB Publ., 2014. 420 p. (rus)
2. Popkov V.I. Koronnyi razryad v linii sverkhvysokogo napryazheniya. Izbrannye trudy [Corona discharge in extra-high-voltage line. Selected Papers]. Moscow: Nauka Publ., 1990. 256 p. (rus)
3. Vereshchagin V.I., Safronov V.N., Silkina O.V., et al. Vysokovol'tnaya aktivatsiya vyazhushchikh na osnove portlandtsementa – effektivnyi put' regulirovaniya fiziko-khimicheskikh protsessov gidratatsii i ekonomii tsementa [High-voltage activation of Portland cements as the efficient method of hydration process control]. Proc. 8<sup>th</sup> All-Rus. Sci. Conf. on cement chemistry and technology. Moscow: Soyuzstroimaterialy Publ., 1991. Pp. 173–176. (rus)
4. Vagner G.R. Fiziko-khimiya protsessov aktivatsii tsementnykh dispersii [Physicochemistry of activation processes in cement dispersions]. Kiev: Naukova Dumka, 1990. 200 p. (rus)
5. Safronov V.N. Optimizatsiya protsessov aktivatsii klinkerных mineralov tsementa vysokovol'tnym koronnym razryadom [Optimization of corona discharge treatment of cement minerals]. Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building. 2016. No. 6. Pp. 170–180. (rus)
6. Vazhov V.F., Kuznetsov Yu.I., Kurtenkov G.E., et al. Tekhnika vysokikh napryazhenii [High-voltage engineering]. Tomsk: TPU Publ., 2009. 232 p. (rus)
7. Tsaturyan A.I. O plotnosti ob"emного zaryada v pole koronnogo razryada pri nalichii dispersnoi fazy [Volume charge density in corona discharge field in presence of dispersion phase]. Elektronnaya obrabotka materialov. 1969. No. 3. Pp. 67. (rus)