

УДК 691.3:621.3.027.5

*ЧЕРНЫШОВ АЛЕКСЕЙ ИВАНОВИЧ, докт. геол.-мин. наук, профессор,
aich53@yandex.ru*

*Национальный исследовательский
Томский государственный университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36,*

*АЛЕКСЕЕВ АЛЕКСАНДР АВЕРЬЯНОВИЧ, канд. техн. наук, доцент,
alekseev10@yandex.ru*

*КИРЯКОВ ЕВГЕНИЙ ИВАНОВИЧ, канд. техн. наук, доцент,
cknr@sibmail.com*

*ГЛОТОВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ, инженер,
sg57.a@mail.ru*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЗОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ

В статье рассмотрены вопросы повышения долговечности цементных дисперсных систем путем применения методов электризации поверхности минерального вяжущего. Электризация поверхности вяжущих материалов заключается в методе получения дополнительных свободных зарядов. В процессе перемешивания активированного минерального вяжущего с водой на поверхностях раздела твердой и жидкой фазы происходят процессы растворения минералов с образованием двойного электрического слоя. Представлены схемы экспериментальной установки по активации цемента в поле высоковольтного коронного разряда. Приведены графики прочности образцов при сжатии в зависимости от электрического напряжения, приложенного к высоковольтным электродам. Определены оптимальные параметры обработки минерального вяжущего в поле высоковольтного коронного разряда.

Ключевые слова: электризация; коронный разряд; цемент; петрография; прочность при сжатии.

*ALEKSEY I. CHERNYSHOV, DSc, Professor,
aich53@yandex.ru*

*National Research Tomsk State University?
36, Lenin Ave., 634050, Tomsk, Russia?*

*ALEKSANDR A. ALEKSEEV, PhD, A/Professor,
alekseev10@yandex.ru*

*EVGENII I. KIRYAKOV, PhD, A/Professor,
cknr@sibmail.com*

*SERGEI A. GLOTOV, Engineer,
sg57.a@mail.ru*

*Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia*

THE INFLUENCE OF SURFACE ELECTRIZATION OF CEMENTITIOUS MATERIAL ON HYDRATION PROCESSES

The paper presents the problem of improving the cement dispersion system lifetime using the surface electrization of a mineral binder. Surface electrization includes the generation of additional free charges. During mixing a mineral binder with water, minerals dissolve on the solid-liquid interface and the electric double layer forms. The installation diagrams are presented for the cement activation within the field of high-voltage corona discharge. The dependences are suggested for compressive strength of samples depending on the electric tension. The optimum processing parameters are determined herein.

Keywords: electrization; corona discharge; cement; petrography; compressive strength.

В последние годы в индустриально развитых странах, таких как Англия, Франция, Германия, расширяются исследования в области высокофункциональных бетонов, соответствующих специальным требованиям к функциональности, которые не могут быть достигнуты путем использования традиционных компонентов, методов смешивания, укладки, ухода и твердения.

Важным показателем технологичности современных бетонов считается высокая скорость набора прочности. Быстротвердеющие высокофункциональные бетоны (при нормальных температурах твердения) в течение двух суток должны обеспечить скорость набора прочности при отношениях R_2/R_{28} более 0,4 и полностью исключить энергетические затраты на тепловую обработку изделий.

Учитывая, что в условиях монолитного строительства зданий и сооружений твердение бетона осуществляется без применения или с ограничением тепловой обработки, вопрос ускорения набора прочности оказывается принципиально важным. В связи с этим проблема получения быстротвердеющих высокофункциональных бетонов с нормированной высокой суточной прочностью должна решаться в существующих условиях технологии приготовления бетонов с применением высококачественных заполнителей, отечественных суперпластификаторов (СП), дисперсных минеральных модификаторов и современных активационных технологий.

Электризация поверхности вяжущих материалов заключается в методе получения дополнительных свободных зарядов [1–4]. В процессе перемешивания активированного минерального вяжущего с водой на поверхности раздела фаз происходят процессы растворения минералов в жидкой фазе с образованием двойного электрического слоя (рис. 1).

Согласно работам Н.Ф. Олофинского [5], минеральная частица может приобрести заряд Q_{\max} за время 0,01 с:

$$Q_{\max} = \left(1 + 2 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right) E_0 R^2, \quad (1)$$

где R – радиус частицы; E_0 – напряженность электрического поля в зоне нахождения минеральной частицы; ε – диэлектрическая проницаемость растворяющегося вещества (цемент).

Реакции гидратации через растворение проходят в такой последовательности:

- на поверхности зерен образуются гидратированные ионы;
- ионы диффундируют с поверхности в раствор;
- ионы вступают в реакцию друг с другом, образуя молекулы гидратных новообразований;
- молекулы образуют зародыши кристаллической гидратной фазы;
- кристаллические зародыши растут, образуя коллоидные частицы, выпадающие в осадок [6–11].

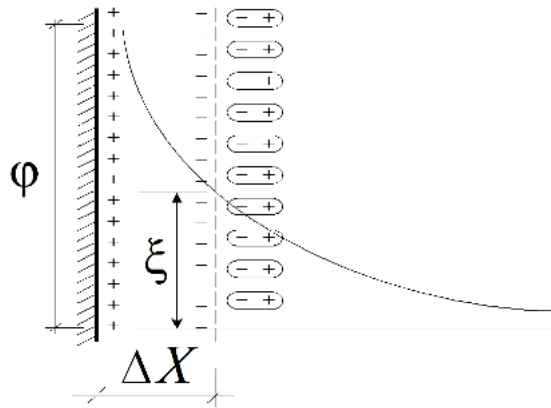


Рис. 1. Двойной электрический слой и падение в нем потенциала [5]:

ϕ – полный скачок потенциала у поверхности; ξ – потенциал на расстоянии, равном величине ΔX

В ходе проведения экспериментов по электризации поверхности зерен минеральное вяжущее пропускалось через поле высоковольтного разряда в экспериментальной установке, приведенной на рис. 2. Частицы цемента приобретали дополнительный заряд, пролетая в зонах между электродами и далее, в рабочей емкости минеральное вяжущее перемешивалось с водой вручную или при помощи механической мешалки. Полученная смесь укладывалась в металлическую форму размером $20 \times 20 \times 20$ мм и выдерживалась в нормальных условиях твердения в течение 28 сут.

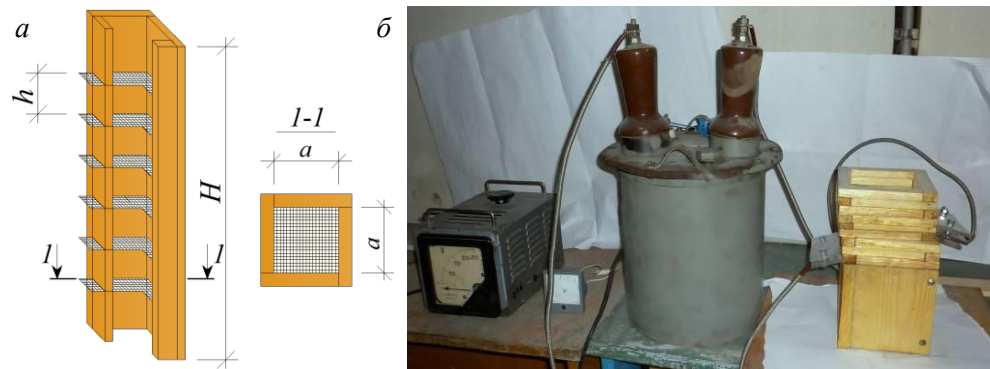


Рис. 2. Экспериментальная установка:

a – схема зарядной камеры; b – регулятор напряжения, высоковольтный трансформатор-выпрямитель и зарядная камера

Для измерения активности цемента, обработанного в поле высокого разряда, использовался прибор ИАП-2 (рис. 3).



Рис. 3. Прибор для определения марочной активности портландцемента, портландцемента с минеральными добавками и шлакопортландцемента (ИАП-2)

Влияние электризации поверхности минерального вяжущего на степень растворения K_p частиц цемента водой определялось из выражения

$$K_p = \frac{2\sigma}{R} + \frac{\sum NQ_{\max}^4}{8\pi\epsilon R^4}, \quad (2)$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия; R – радиус равновесных частиц (предполагается, что частицы имеют форму шара); N – число частиц; $\sum NQ_{\max}$ – суммарный максимальный электрический заряд частиц с радиусом R .

Методика проведения эксперимента следующая: 15 г сухого цемента растворяли в 0,5 л дистиллированной воды и тщательно перемешивали в течение 35–40 с. В приготовленный раствор опускали датчик так, чтобы уровень жидкости не доходил до бокового отверстия в датчике. Измерения осуществлялись с помощью прибора ИАП-2. Полученное значение, деленное на 10, соответствует активности цемента в МПа.

Результаты измерений для цемента с активностью на момент исследования и для активированного в поле коронного разряда представлены на рис. 3. Анализируя формулу (2) совместно с рис. 3, можно сделать заключение о том, что электризованная поверхность более активно вступает в реакцию с водой. Неактивированный цемент имеет показания, которые соответствуют значению $\frac{2\sigma}{R}$, в то же время активированный цемент имеет более высокие по-

казания, а именно на величину $\frac{\sum NQ_{\max}^4}{8\pi\epsilon R^4}$ (рис. 4).

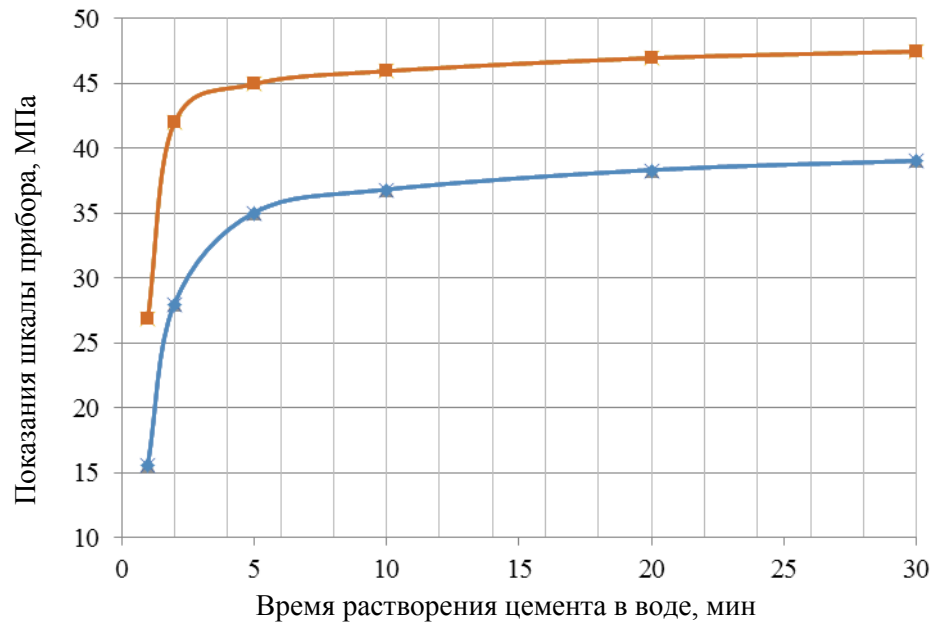


Рис. 4. Показание прибора ИАП-2 для режима обработки минерального вяжущего при напряжении 9 кВ:

◆ – контрольная серия; ■ – высоковольтный коронный разряд

Для изучения микроструктурных изменений при гидратации цемента применяется петрографический метод. Петрографические исследования цементного камня имеют свои особенности [12, 13]. Широко используются иммерсионные препараты, а также методы травления полированных шлифов.

С целью изучения внутренней структуры и вещественно-минералогического состава проведены петрографические исследования в прозрачных шлифах толщиной 0,027 мм (рис. 5). Исследования проводились в параллельных и скрещенных николях в поляризационном микроскопе марки Axioskop 40 фирмы Karl Zeiss. Работы выполнены на кафедре петрографии НИ ТГУ под руководством докт. геол.-мин. наук, профессора А.И. Чернышова.

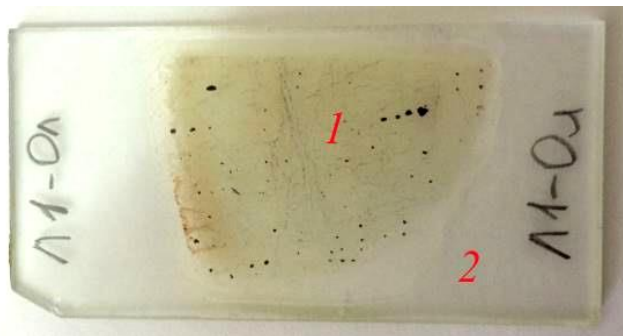


Рис. 5. Шлиф для петрографических исследований:

1 – срез из цементного камня; 2 – стеклянное основание

Структура изученного цементного камня брекчиевидная. Обломки имеют размеры менее 0,1 мм, сложены алитом, белитом и сцементированы алюмоферритами (рис. 6).

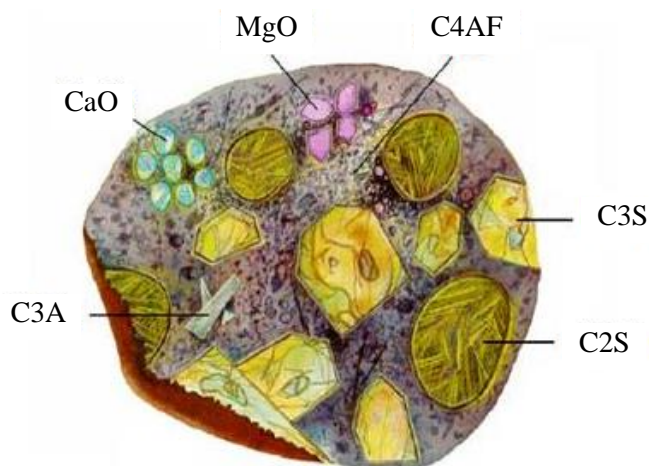


Рис. 6. Схема структуры цементного камня [12]:

C3A – трехкальциевый алюминат; CaO – оксид кальция; MgO – оксид магния; C4AF – четырехкальциевый алюмоферрит; C3S – трехкальциевый силикат (алит); C2S – двухкальциевый силикат (белит)

Исследуемый цементный камень имеет массивную текстуру, структура брекчиевидная (рис. 7). Обломки имеют субизометричную, часто угловатую форму, их размер менее 0,1 мм. Они выделяются в параллельных николях своей светло-серой окраской. Обломки в одних случаях сложены микрозернистыми агрегатами кальцита, которые выделяются аномально высокими перламутровыми цветами интерференции. В других случаях они представлены кристаллическими агрегатами кварца и кремнистого вещества, которые в скрещенных николях отличаются очень низкой интерференционной окраской либо почти изотропные. Основная цементирующая масса имеет криптомикрозернистое строение либо в отдельных участках представляет собой колломорфную массу. В параллельных николях основная масса неравномерно окрашена в коричневые цвета от светлых до темных. Такая окраска основной массы, очевидно, обусловлена неравномерной насыщенностью гидроокислами железа. В скрещенных николях микрозернистые агрегаты кварца имеют серые и темно-серые цвета интерференции, среди которых отмечаются мелкие агрегативные скопления кальцита, которые выделяются аномально высокими перламутровыми цветами интерференции.

В результате исследований было выявлено, что образцы на ранних стадиях твердения (в возрасте 3 сут) при обработке цемента в поле высоковольтного коронного разряда (при напряжении обработки от 5,0 до 10,0 кВ) имеют прочность при сжатии выше, чем у контрольных образцов (рис. 8).

При этом оптимальным напряжением для обработки минерального вяжущего в поле высоковольтного разряда является 9 кВ.

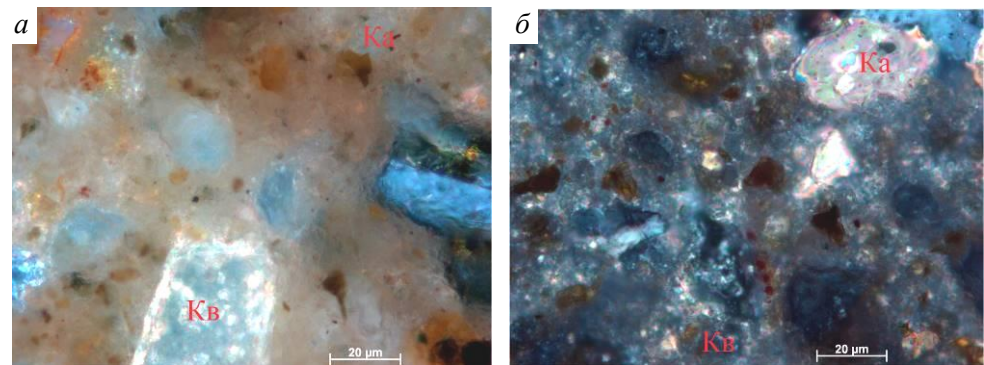


Рис. 7. Брекчиевидная структура цементного камня (активированный цемент): Ка – кальцит; Кв – кварц; а – параллельные николи; б – скрещенные николи

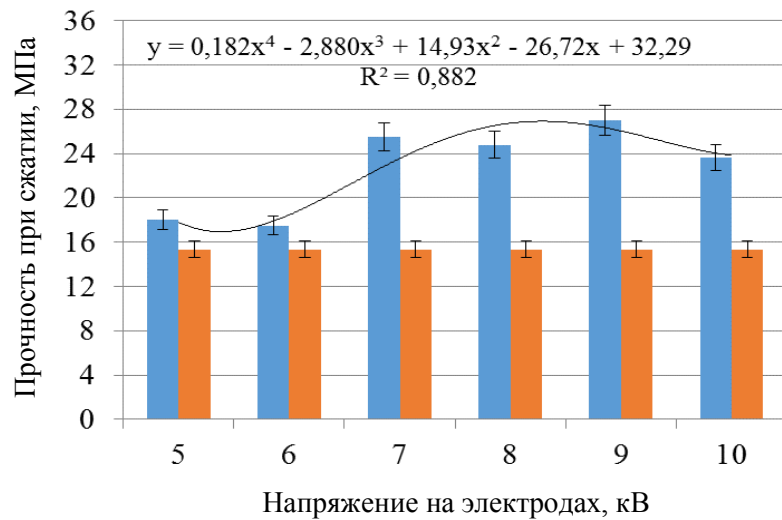


Рис. 8. Прочность при сжатии $R_{сж}$ в зависимости от напряжения $U = 5-10$ кВ на электродах:
 ■ – контрольные образцы; ■ – активированные образцы

При контакте C2S с водой происходит гидролиз в основном на активных участках. В результате перехода в раствор Ca^{2+} на этих участках минерала образуется поверхностный слой продуктов реакции, представляющих собой группировки силикатных ионов $[H_3SiO_4]^-$ и $[H_4Si_2O_7]^{2-}$, связанных между собой водородными связями и несколькими ионами кальция. Образовавшийся аморфный слой имеет тенденцию к всасыванию воды и набуханию подобно осмотическому процессу. Равновесие зарядов поддерживается переходом ионов Ca^{2+} и OH^- в раствор, компенсируя ионы H^+ , имеющиеся в растворе в результате гидролиза воды. Между подвижным ионом Ca^{2+} и неподвижной поверхностью силикатных комплексных ионов образуется двойной электрической слой, обуславливая хемосорбцию.

Вследствие дальнейшего перехода в раствор ионов Ca^{2+} и OH^- образовавшийся поверхностный слой продолжает развиваться. Однако вследствие того, что ионы должны проходить через двойной электрический слой, этот процесс замедляется. Свойства двойного электрического слоя будут определяться концентрацией ионов Ca^{2+} . Из находящихся в растворе групп атомов будут формироваться зародыши кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или С-S-H.

На основании анализа графика, приведенного на рис. 8, получена зависимость набора прочности цементного камня при сжатии ($R_{\text{сж}}$) (в возрасте 3 сут) от напряжения ($U =$ от 5 до 10 кВ) на электродах:

$$R_{\text{сж}} = 0,1865U^4 - 2,9275U^3 + 15,093U^2 - 26,85U + 32,292, \quad (3)$$

где $R_{\text{сж}}$ – предел прочности при сжатии, МПа; U – напряжение на электродах, кВ.

После обработки и анализа комплекса проводимых научно-экспериментальных исследований установлено, что при использовании технологии приготовления цементных дисперсий с эффектом электризации минерального вяжущего в среде ионизированного воздуха возможен экономический эффект за счет:

- снижения энергетических затрат при изготовлении строительных конструкций и изделий;
- сокращения сроков строительства;
- повышения темпов монтажа конструкций за счет уменьшения сроков набора проектной прочности изделий и досрочной распалубки;
- повышения качества строительных конструкций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеев, А.А. Влияние электризации поверхности минерального заполнителя в технологии асфальтобетонных смесей / А.А. Алексеев // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2001. – № 2. – С. 100–105.
2. Алексеев, А.А. Быстротвердеющие цементные системы / А.А. Алексеев // Наука и образование в жизни современного общества : сб. научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции, 29 ноября 2013 г.: в 18 ч. Ч. 7 / М-во обр. и науки РФ. – Тамбов : Изд-во ТРОО «Бизнес-Наука-Общество», 2013. – С. 16–17.
3. Активация портландцемента в поле высоковольтного барьерного разряда / А.А. Алексеев, А. М. Гусаков, Д.В. Хонин, А.Н. Кузугашев // Строительство-2009 : материалы юбилейной Международной научно-практической конференции. – Ростов н/Д : Рост. гос. строит. ун-т., 2009. – С. 152–153.
4. Алексеев А.А. Высоковольтная активация цементных дисперсных систем / А.А. Алексеев // Развитие науки и образования в современном мире : сб. научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции: в 6 ч. – ООО «АР-Консалт», 2015. – С. 31–34.
5. Олофинский, Н.Ф. Электрические методы обогащения / Н.Ф. Олофинский. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Недра, 1977. – 519 с.
6. Алексеев, А.А. Высоковольтная активация битумных дисперсных систем / А.А. Алексеев // Современное общество, образование и наука : сб. научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции: в 16 ч. – 2015. – С. 14–17.
7. Алексеев, А.А. Формирование структуры и свойств цементного камня при воздействии высоковольтного барьерного разряда на минеральное вяжущее / А.А. Алексеев, А.А. Новостройный // Перспективные материалы в технике и строительстве (ПМТС-2013) : материалы Первой Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием. Томск. – 2013. – С. 350–352.

8. *Alekseev, A.* Influence of electrified surface of cementitious materials on structure formation of hardened cement paste / A. Alekseev, A. Gusakov // IOP Conf. Series : Materials Science and Engineering. – 2015. – P. 71.
9. *Уравнение гранулометрического состава* при разрушении твердых тел электрическими разрядами / В.И. Курец, В.Н. Сафронов, Т.Н. Алексеева, А.А. Алексеев // Электронная обработка материалов. – 1977. – № 1. – С. 69.
10. *Асфальтобетон повышенной долговечности* / А.А. Алексеев, Ю.В. Тарбеева, К.С. Гаусс, К.П. Кириллова, Д.И. Мокшин // Академическая наука – проблемы и достижения : материалы VII Международной научно-практической конференции. – North Charleston, SC, USA, 2015. – С. 198–200.
11. *Активация воды* в дисперсных цементных системах в поле коронного барьерного разряда / А.А. Алексеев, Ю.В. Тарбеева, К.С. Гаусс, Д.И. Мокшин // Научный альманах. – 2015. – № 7 (9). – С. 566–572.
12. *Чернышов, А.И.* Структуры и текстуры магматических и метаморфических горных пород: учебно-методический комплекс / А.И. Чернышов ; Том. гос. ун-т, Ин-т дистанционного образования. – Томск : ИДО ТГУ, 2008. – Условия доступа : <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000244158>
13. *Чернышов, А.И.* Систематика магматических и метаморфических горных пород: учебно-методический комплекс / А.И. Чернышов ; Том. гос. ун-т, Ин-т дистанционного образования. – Томск : ИДО ТГУ, 2008. – Условия доступа : <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000341287>

REFERENCES

1. *Alekseev A.A.* Vliyaniye elektrizatsii poverkhnosti mineral'nogo zapolnitelya v tekhnologii asfal'tobetonnykh smesei [Mineral surface electrification in asphalt mix technology]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2001. No. 2. Pp. 100–105. (rus)
2. *Alekseev A.A.* Bystrotverdeyushchie tsementnye sistemy [Quick setting cement systems]. *Proc. Int. Sci. Conf. 'Science and Education in Modern Society'*. Tambov: Biznes-Nauka-Obshchestvo Publ., 2013. Pp. 16–17. (rus)
3. *Alekseev A.A., Gusakov A.M., Khonin D.V., Kuzugashev A.N.* Aktivatsiya portlandtsementa v pole vysokovol'tnogo bar'ernogo razryada [Portland cement activated in high-voltage barrier discharge]. *Proc. Sci. Conf. 'Stroitel'stvo-2009'*. Rostov-on-Don: Rostov State University of Civil Engineering Publ., 2009. Pp. 152–153. (rus)
4. *Alekseev A.A.* Vysokovol'tnaya aktivatsiya tsementnykh dispersnykh sistem [High-voltage activation of cement dispersed systems]. *Proc. Int. Sci. Conf. 'The Development of Science and Education in the Modern World'*. 2015. Pp. 31–34. (rus)
5. *Olofinskii N.F.* Elektricheskie metody obogashcheniya [Electric methods of enrichment]. Moscow: Nedra Publ., 1977. 519 p. (rus)
6. *Alekseev A.A.* Vysokovol'tnaya aktivatsiya bitumnykh dispersnykh sistem [high-voltage activation of bitumen dispersed]. *Proc. Int. Sci. Conf. 'Modern Society, Education and Science'*. 2015. Pp. 14–17. (rus)
7. *Alekseev A.A., Novostroyny A.A.* Formirovaniye struktury i svoystv tsementnogo kamnya pri vozdeystvii vysokovol'tnogo bar'ernogo razryada na mineral'noye vyazhushchee [Formation of structure and properties of cement stone when exposed vysokovol't-foot barrier discharge of mineral binder]. *Proc. 1st All-Rus. Sci. Conf. of Young Scientists 'Advanced Materials in Technology and Construction'*. Tomsk, 2013. Pp. 350–352. (rus)
8. *Alekseev A.A., Gusakov A.* Influence of electrified surface of cementitious materials on structure formation of hardened cement paste. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2015. No. 71.
9. *Kurets V.I., Safronov V.N., Alekseeva T.N., Alekseev A.A.* Uravneniye granulometricheskogo sostava pri razrushenii tverdykh tel elektricheskimi razryadami [The equation of particle size distribution in the destruction of solid electrical discharges]. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 1977. No 1. P. 69. (rus)

10. *Alekseev A.A., Tarbeeva Ju.V., Gauss K.S., Kirillova K.P., Mokshin D.I.* Asfal'tobeton povyshennoj dolgovechnosti [Asphalt increased durability]. *Proc. 7th Int. Sci. Conf. 'Academic Science – Problems and Achievements'*. North Charleston, SC, USA. 2015. Pp. 198–200.
11. *Alekseev A.A., Tarbeeva Yu.V., Gauss K.S., Mokshin D.I.* Aktivatsiya vody v dispersnykh tsementnykh sistemakh v pole koronnogo bar'ernogo razryada [Water activation in dispersed cement systems in corona discharge barrier]. *Nauchnyi al'manakh*. 2015. No. 7 (9). Pp. 566–572. (rus)
12. *Chernyshov A.I.* Struktury i tekstury magmaticeskikh i metamorficheskikh gornyh porod [Structures and textures of igneous and metamorphic rocks]. Available at: <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000341287>. (rus)
13. *Chernyshov A.I.* Sistematika magmaticeskikh i metamorficheskikh gornyh porod [Magmatic and metamorphic rock classification]. Available at: <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000341287>. (rus)