

Строительные материалы и изделия

Научная статья

УДК 666.9

DOI: <https://doi.org/10.24866/2227-6858/2023-3/105-120>А.А. Леденев, С.П. Козодаев, Т.В. Загоруйко, В.Т. Перцев,
С.В. Черкасов, С.Д. НиколенкоЛЕДЕНЕВ АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ – к.т.н., старший научный сотрудник, ledenoff@mail.ruКОЗОДАЕВ СЕРГЕЙ ПЕТРОВИЧ – к.т.н., доцент, kozodaev.s@mail.ruЗАГОРУЙКО ТАТЬЯНА ВИКТОРОВНА – к.т.н., доцент, tzagoruiko@mail.ru

ВУНЦ ВВС «ВВА»

ПЕРЦЕВ ВИКТОР ТИХОНОВИЧ – д.т.н., профессор, peres_v@mail.ru,<https://orcid.org/0000-0002-8882-4930>ЧЕРКАСОВ СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ – старший преподаватель, s_v_cherkasov@mail.ru,<https://orcid.org/0009-0006-8648-5206>НИКОЛЕНКО СЕРГЕЙ ДМИТРИЕВИЧ – к.т.н., доцент, nikolenkoppb1@yandex.ru,<https://orcid.org/0000-0001-7280-8680>

Воронежский государственный технический университет

Воронеж, Россия

Механо-химические процессы и физико-химическая активность цементно-минеральных дисперсных систем в технологии бетона

Аннотация. Эффективным способом управления структурообразованием и получения бетонов с требуемыми свойствами является направленное регулирование процессов, протекающих в результате физико-химического взаимодействия сырьевых компонентов при их подготовке и совместном применении. Для цементно-минеральных дисперсных систем бетона важно изучение физико-химической активности сырьевых компонентов с учетом механо-химических процессов, реализуемых на стадиях технологии их подготовки – помола, перемешивания и др. Цель статьи – оценка влияния механо-химических процессов при подготовке компонентов на их физико-химическую активность в составе цементно-минеральных дисперсных систем бетона. В работе обоснованы методологический подход исследований и выбор сырьевых компонентов цементно-минеральных дисперсных систем бетона. Экспериментально установлено, что в результате механо-химических процессов измельчения (помола) и увеличения дисперсности физико-химическая активность единицы массы минеральных компонентов и цемента увеличивается, в то время как физико-химическая активность единицы площади поверхности снижается. Данное явление во многом обусловлено структурными перестроениями, что влияет на изменение свойств сухих и затвердевших цементно-минеральных и цементных систем. Реализация методологического подхода исследований, основанного на анализе механо-химических процессов и их влиянии на физико-химическую активность цементно-минеральных систем, представляется важным при разработке эффективных способов управления структурообразованием и получения бетонов с требуемыми свойствами за счет целенаправленного регулирования и оптимизации рецептурно-технологических параметров.

Ключевые слова: механо-химические процессы, физико-химическая активность, цементно-минеральные системы, минеральные компоненты, портландцемент, тонкомолотые цементы, управление структурообразованием бетона

Для цитирования: Леденев А.А., Козодаев С.П., Загоруйко Т.В., Перцев В.Т., Черкасов С.В., Николенко С.Д. Механо-химические процессы и физико-химическая активность цементно-минеральных дисперсных систем в технологии бетона // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2023. № 3(56). С. 105–120.

Введение

Одно из важных направлений развития и совершенствования технологии бетона – разработка эффективных способов управления структурообразованием с учетом регулирования процессов, протекающих в результате физико-химического взаимодействия сырьевых компонентов при их подготовке и совместном применении. Актуальность развития данного направления обусловлена расширением области применения бетонов на основе тонкомолотых и наполненных цементов, порошковых и нано-модифицированных систем твердения, высокодисперсных минеральных компонентов, органоминеральных добавок [8, 9, 22, 26]. В структуре таких бетонов системообразующие элементы – цементно-минеральные дисперсные составляющие с размером частиц твердой фазы от 1000–2000 мкм до 1–100 нм. Рассматриваемые системы на масштабных уровнях от мезо- до наноуровня характеризуются различной физико-химической активностью, определяющей процессы структурообразования и свойства бетона [7, 8].

Как известно, физико-химическая активность веществ во многом обусловлена механо-химическими процессами, реализуемыми при их получении и подготовке. Исходя из общих представлений механохимия – наука, изучающая влияние механических воздействий на физико-химические превращения веществ и рассматривающая процессы: измельчение, разрыв и образование связей, замещение, адсорбция, хемосорбция, изменение структуры поверхности при деформировании, аморфизация структур, изменение удельной поверхности и гранулометрии частиц твердой фазы, изменение поверхностной энергии и др. [3]. Решение задачи повышения эффективности производства строительных материалов посредством механоактивации рецептурных компонентов сухой смеси чрезвычайно актуально на данном этапе развития технологии [12].

Известными методами механохимической и других видов обработки компонентов при получении цементных бетонов являются: активация компонентов цементных композиций [24], турбулентная, кавитационная, ультразвуковая, вибрационная активация [4, 5, 14, 15, 23]. Перечисленные методы положительно влияют на структурообразование цементного камня и улучшение физико-технических свойств бетона. В данной работе применительно к минеральным и наполненным цементно-минеральным дисперсным системам бетона представлены результаты изучения физико-химической активности сырьевых компонентов с учетом механохимических процессов, реализуемых на стадиях их помола.

Следует отметить, что в настоящее время сложилась и активно развивается база научно-практического знания по применению минеральных компонентов как активных составляющих цементно-минеральных дисперсных систем в структуре бетона. Широкое применение находит микрокремнезем и его разновидности [9, 21, 25]. Известны разработки по применению в составе бетона таких минеральных компонентов, как известняк, зола-унос, метакоалин, вулканогенно-осадочные породы, диатомит, а также тонкомолотые цементы [2, 6, 10, 17, 18]. Несмотря на большое количество рецептов приготовления и длительное практическое применение минеральных компонентов, существенным является расширение представлений о механизме проявления их физико-химической активности в структурообразовании цементных бетонов с учетом механо-химических процессов и технологий, реализуемых в ходе их подготовки. Задача развития такого подхода может быть успешно решена на основе современных знаний фундаментальных и прикладных наук (физическая химия, механохимия, статистическая физика, строительное материаловедение), а также с использованием комплекса аналитических методов исследований.

Необходимо также расширение области практического применения новых природных и искусственных минеральных компонентов как сырьевых составляющих бетона, включая местные и доступные материалы различных регионов. Это свидетельствует о перспективности дальнейших детальных исследований, направленных на повышение эффективности применения компонентов цементно-минеральных дисперсных систем в технологии получения бетона с улучшенными функциональными характеристиками.

Цель статьи – оценить влияние механо-химических процессов при подготовке компонентов на их физико-химическую активность в составе цементно-минеральных дисперсных систем бетона.

Для достижения поставленной цели решались следующие частные задачи:

- 1) обоснование методологического подхода исследований и выбор сырьевых компонентов цементно-минеральных дисперсных систем бетона;
- 2) экспериментальное исследование влияния механо-химических процессов при подготовке (помоле) минеральных компонентов и цемента на их физико-химическую активность в будущем составе бетона;
- 3) экспериментальное исследование влияния дисперсности минеральных компонентов и цемента на их физико-химическую активность и прочность наполненного цементного камня.

Методологический подход исследований

Базовой составляющей методологии исследований, направленной на развитие способов эффективного управления структурообразованием бетона с учетом механо-химических процессов подготовки и физико-химических взаимодействий компонентов в составе цементно-минеральных дисперсных систем, является концепция системно-структурного материаловедения [19]. Под системно-структурным материаловедением подразумевается область научно-инженерного знания о закономерных причинно-следственных связях свойств, функциональных возможностей и эксплуатационного потенциала бетона с его составом, состоянием и структурой на различных масштабных уровнях (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики компонентов, определяющие процессы структурообразования и свойства цементно-минеральной дисперсной системы «бетон» на различных масштабных уровнях

Масштабный уровень структуры бетона	Характеристики компонентов бетона – входные параметры	Характерные физико-химические процессы и явления	Характеристики системы «бетон» – выходные параметры
НАНО-УРОВЕНЬ 10^{-9} – 10^{-7} м 1–100 нм	- наноструктура; - молекулярное строение; - природа и свойства поверхности; - химико-минералогический состав; - физико-химические свойства и активность	- хемосорбция и адсорбция; - молекулярное и межмолекулярное взаимодействие; - коагуляция и гидратация; - агрегирование, кластеризация	- наноструктура и свойства; - адсорбционные и электрокинетические свойства
МИКРО-УРОВЕНЬ 10^{-7} – 10^{-5} м 0,1–10 мкм	- микроструктура; - природа и свойства поверхности; - химико-минералогический состав; - физико-химические свойства и активность	- адсорбция; - межчастичное и межфазное взаимодействие; - коагуляция и гидратация; - агрегирование, кластеризация	- микроструктура и свойства; - структурно-реологические свойства; - минерально-фазовый состав
МЕЗО-УРОВЕНЬ 10^{-5} – 10^{-3} м 10–1000 мкм	- мезоструктура; - природа и свойства поверхности; - гранулометрия; - плотность упаковки частиц; - физико-химические свойства и активность	- межчастичное и меж-агрегатное взаимодействие; - коагуляция и гидратация; - агрегирование, кластеризация; - относительное движение частиц и агрегатов	- мезоструктура и свойства; - однородность распределения компонентов

Как было отмечено, компоненты цементно-минеральных систем бетона на различных масштабных уровнях и этапах структурообразования характеризуются определенной физико-химической активностью, проявляющейся в процессах адсорбции, межмолекулярном и межчастичном взаимодействии, агрегировании, кластеризации, коагуляции, гидратации и др. (см. табл. 1). При этом характеристики компонентов бетона – входные параметры, такие как структура, свойства поверхности, дисперсность и др., влияющие на протекание физико-химических процессов структурообразования, во многом обусловлены механо-химическими процессами, реализуемыми на стадиях технологии их подготовки – помола, перемешивания и др.

Исходя из модельных представлений и экспериментальных данных можно предположить, что сформированные на этапе раннего структурообразования связно-дисперсные (сухие) системы (рис. 1а) как в виде отдельных частиц твердой фазы, так и в виде агрегированных фрактально-кластерных элементов структуры во многом определяют протекание дальнейших процессов – на этапе коагуляционного (рис. 1б) и гидратационного структурообразования (рис. 1в).

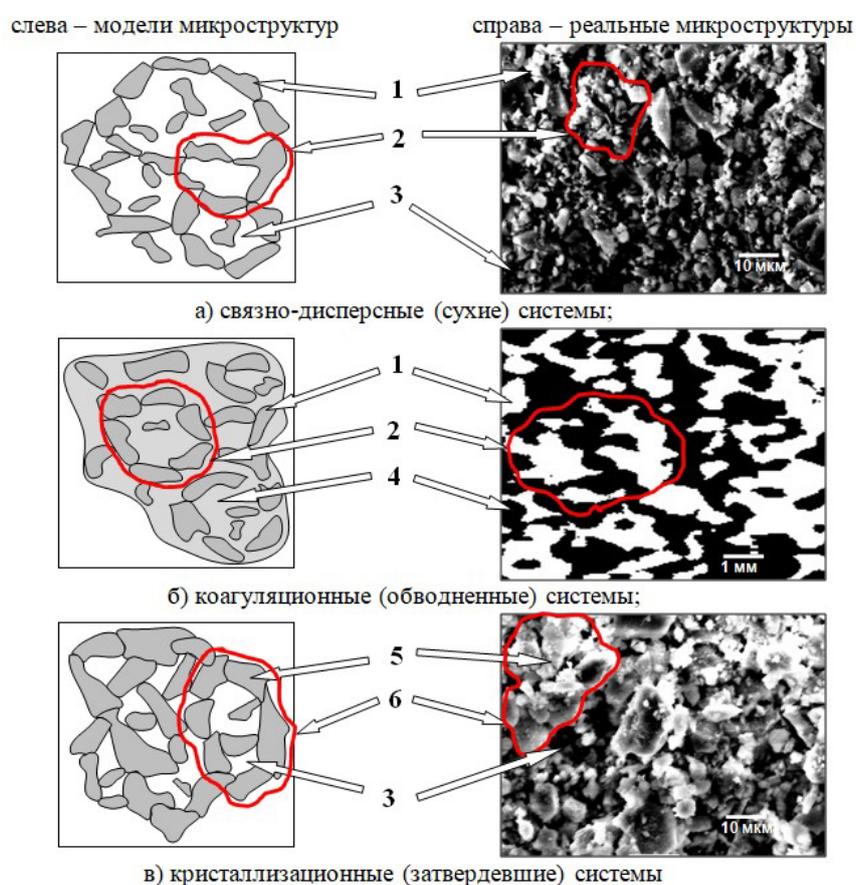


Рис. 1. Модельные и реальные микроstructures дисперсных систем на различных этапах структурообразования:

1 – отдельная частица твердой фазы; 2 – агрегат частиц; 3 – поровое пространство; 4 – жидкая фаза; 5 – отдельная частица – продукт гидратации; 6 – агрегат частиц – продуктов гидратации

Для определенных начальных условий сухих цементно-минеральных систем их будущая структура при гидратации и твердении является результатом развития процессов количественного и качественного изменения параметров состояния цементирующего вещества, твердой фазы и порового пространства материала. В микрообъеме сформированная структура является элементом, определяющим свойства цементно-минеральной дисперсной системы и бетона в целом [1, 13].

На этапе подготовки исходных компонентов идет создание условий для формирования будущей структуры затвердевшей наполненной смеси. Одним из основных элементарных процессов этого периода является механическое измельчение компонентов цементно-минеральной

системы. В данном случае задача анализа эффективности применения минеральных компонентов может заключаться в определении их физико-химической активности, степени агрегирования частиц, однородности распределения компонентов в каждом микрообъеме продукта при измельчении и др.

Учитывая регулирование механо-химических процессов, составляющим компонентам связно-дисперсных сухих систем на этапе раннего структурообразования важно обеспечить максимальный потенциал их использования, создать благоприятные условия для протекания процессов в виде смачивания, адсорбции, растворения, гидратации. Потенциал может заключаться в обосновании эффективного способа помола (совместный, отдельный), в обеспечении необходимой дисперсности для наилучшего развития физико-химической активности компонентов, рационального соотношения компонентов и, как результат, в достижении требуемых свойств бетона.

Это, на наш взгляд, позволит стать определенным этапом в формировании системного научно-практического подхода к разработке и развитию эффективных способов управления структурообразованием, созданию управляемой технологии (рис. 2) и получению бетонов с требуемыми свойствами за счет целенаправленного регулирования, оптимизации рецептурно-технологических факторов производства.



Рис. 2. Схема, показывающая роль механо-химических процессов в системе управления структурообразованием и технологией бетона

Сырьевые материалы

Основными характеристиками минеральных компонентов, определяющими их физико-химическую активность в процессах структурообразования цементно-минеральных систем, являются: дисперсность, природа и свойства поверхности частиц твердой фазы и др. (см. табл. 1). Нами рассмотрено влияние механо-химических процессов на этапе подготовки (сухого помола) минеральных компонентов на их физико-химическую активность.

В качестве сырьевых минеральных компонентов применяли кремнеземсодержащие материалы природного и искусственного происхождения с различной степенью дисперсности, оцениваемой по удельной площади поверхности ($S_{уд}$), m^2/kg (табл. 2). В качестве материалов природного происхождения приняты: кварцевый песок, перлит, биокремнезем – тонкодисперсный диоксид кремния биогенного происхождения, получаемый в результате специальной комбинированной активации природного диатомита. В качестве материалов искусственного

происхождения приняты: золошлаковая смесь, «хвосты» обогащения кварцитов, отходы минераловатного производства, микрокремнезем. Помол природных и искусственных материалов осуществлялся до $S_{y\partial} = 50, 150, 200, 300, 400, 500, 700 \text{ м}^2/\text{кг}$. Для микрокремнезема и био-кремнезема $S_{y\partial} = 2000 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Таблица 2

Виды и дисперсность кремнеземсодержащих минеральных компонентов, применяемых в работе

№ п/п	Наименование компонента	Дисперсность компонентов ($S_{y\partial}$), $\text{м}^2/\text{кг}$
1	Кварцевый песок	50, 150, 200, 300, 400, 500, 700
2	Перлит	50, 200, 300, 400, 500
3	Золошлаковая смесь	50, 200, 300, 400, 500, 700
4	«Хвосты» обогащения кварцитов	50, 200, 300, 400, 500
5	Отходы минераловатного производства	50, 200, 300, 400, 500
6	Микрокремнезем	2000
7	Биокремнезем	2000

В качестве вяжущего принят портландцемент класса ЦЕМ I 42,5Н (производства ЗАО «Осколцемент») заводского помола с исходной удельной поверхностью $S_{y\partial} = 250 \text{ м}^2/\text{кг}$, который затем домальвался до $S_{y\partial} = 300, 400, 500, 600 \text{ м}^2/\text{кг}$. Наполненные цементно-минеральные системы получали путем совместного сухого перемешивания портландцемента и минеральных компонентов различной дозировки и дисперсности с дальнейшим затворением водой.

Экспериментальная часть

Для экспериментальных исследований природных и искусственных минеральных компонентов, а также портландцемента их помол осуществлялся в лабораторной шаровой мельнице МБЛ-6.

Экспериментальные исследования микроструктуры (см. рис. 1) связно-дисперсных (сухих) и кристаллизационных (затвердевших) систем проводились на сканирующем электронном микроскопе JSM-6380 LV с разрешением $\sim 1 \text{ мкм}$, при увеличении в 2000 раз. Оптические исследования структуры коагуляционных (обводненных) дисперсных систем проводили с помощью микроскопа Biolam D-12, совмещенного с цифровым фотоаппаратом Olympus SP-500 UZ с компьютерным управлением. В качестве источника света в микроскопе использовали красный светодиод. Установка позволяла получить изображение разрешением до 300 пикс/дюйм при увеличении в 10 раз.

Физико-химическая активность природных и искусственных минеральных компонентов с различной дисперсностью при механо-химической активации определялась по трем методам, применяемым в аналитической химии [20]:

- 1) по адсорбции органического красителя метиленового голубого (МГ);
- 2) по поглощению извести;
- 3) по растворимости в щелочном растворе карбоната натрия.

Физико-химическая активность портландцемента с различной дисперсностью при механо-химической активации определялась по двум методам:

- 1) по адсорбции органического красителя МГ;
- 2) по степени гидратации.

Метод определения физико-химической активности минеральных компонентов и портландцемента по адсорбции органического красителя МГ заключался в определении адсорбционной активности при помощи фотоэлектроколориметра КФК-3. Эксперименты по адсорбции красителя МГ проводили на растворах из водной фазы с минеральными компонентами различной дисперсности по стандартной методике, представленной в ГОСТ 4453. Рассчитанные

значения адсорбционной активности минеральных компонентов (г/кг, г/м²) использовали для построения графических зависимостей (см. рис. 4а, 5а).

Метод определения физико-химической активности минеральных компонентов по поглощению извести из водного раствора проводили в соответствии с ранее действующим ГОСТ 6269. Для анализа готовили два титровальных раствора – насыщенный раствор извести и раствор соляной кислоты. Для титрования раствора применялся кислотно-щелочной индикатор метиловый оранжевый, изменяющий цвет в зависимости от рН среды. Данные по активности минеральных компонентов по поглощению извести (г/кг, г/м²) минеральными компонентами различной дисперсности использовали для построения графических зависимостей (см. рис. 4 б).

Метод определения физико-химической активности минеральных компонентов по растворимости в щелочном растворе карбоната натрия Na₂CO₃ заключался в оценке разложения нерастворимых в кислотах силикатов [16]. В ходе анализа применяли безводную соду (Na₂CO₃), которую помещали совместно с минеральным компонентом в муфельную печь и нагревали до 800–900 °С для сплавления. После этого осадок кремниевой кислоты отделяли фильтрованием. В результате анализа титрометрическим методом рассчитывали значения SiO₂ (г/кг, г/м²), вступившего в реакцию для компонентов различной дисперсности, и строили графические зависимости (см. рис. 4в).

Метод определения физико-химической активности портландцемента по степени гидратации заключался в том, что при гидратации протекает процесс гидролиза первичных гидросиликатов с выделением гидроксида кальция Ca(OH)₂. Содержание гидроксида кальция определялось титрованием цементной суспензии соляной кислотой в присутствии индикатора – фенолфталеина. Целью титрования являлась постепенная нейтрализация Ca(OH)₂, выделяющегося при гидролизе клинкерных минералов. В результате анализа определялся расход Ca(OH)₂ (г/кг, г/м²) в зависимости от дисперсности портландцемента и строились графические зависимости (см. рис. 5б).

Также оценивались прочностные показатели затвердевших цементных и цементно-минеральных систем, включающих компоненты различной природы, степени дисперсности и дозировки. Испытания проводились на образцах цементного камня 20×20×20 мм, полученного на основе цементного теста с одинаковым водосодержанием. Образцы твердели в течение 28 суток в нормальных условиях. Прочность при сжатии определяли по стандартной методике на машине для испытаний на сжатие ИПэ-500.

Результаты экспериментальных исследований, их обсуждение

Установлено, что в рассматриваемых наполненных сухих цементно-минеральных системах с увеличением дозировки и дисперсности минеральных компонентов в диапазоне от 150 до 2000 м²/кг значительно меняются условия будущего структурообразования, касающиеся изменения удельной площади поверхности (рис. 3). Это существенно влияет на физико-химическую активность цементно-минеральных дисперсных систем, а также меняет условия развития дальнейших процессов. При этом формирующиеся цементно-минеральные системы могут оказывать различное влияние на их свойства. Это может приводить как к улучшению характеристик бетонных смесей и бетона, так и проявлению нежелательных эффектов: на этапе коагуляционного структурообразования – увеличению водопотребности, повышению расхода поверхностно-активных веществ для диспергирования систем; на этапе гидратации и твердения – замедлению сроков схватывания, ухудшению свойств бетона. Такое проявление физико-химической активности и свойств вносит определенные условия и ограничения по технологии подготовки и использования минеральных компонентов, что устанавливается на основе предварительных экспериментально-практических исследований.

В этой связи важными являются экспериментальные данные по влиянию степени измельчения минеральных компонентов на их физико-химическую активность, оцененную тремя различными методами: по адсорбции органического красителя МГ (рис. 4а); по поглощению извести (рис. 4б); по растворимости в щелочном растворе карбоната натрия (рис. 4в).

Установлено, что с увеличением дисперсности физико-химическая активность исследуемых минеральных компонентов в расчете на единицу массы частиц твердой фазы (г/кг) возрастает, в то же время их активность единицы площади поверхности частиц (г/м²) снижается. Это проявляется для всех минеральных компонентов, при чем величина активности минеральных компонентов зависит также от природы и свойств частиц твердой фазы.

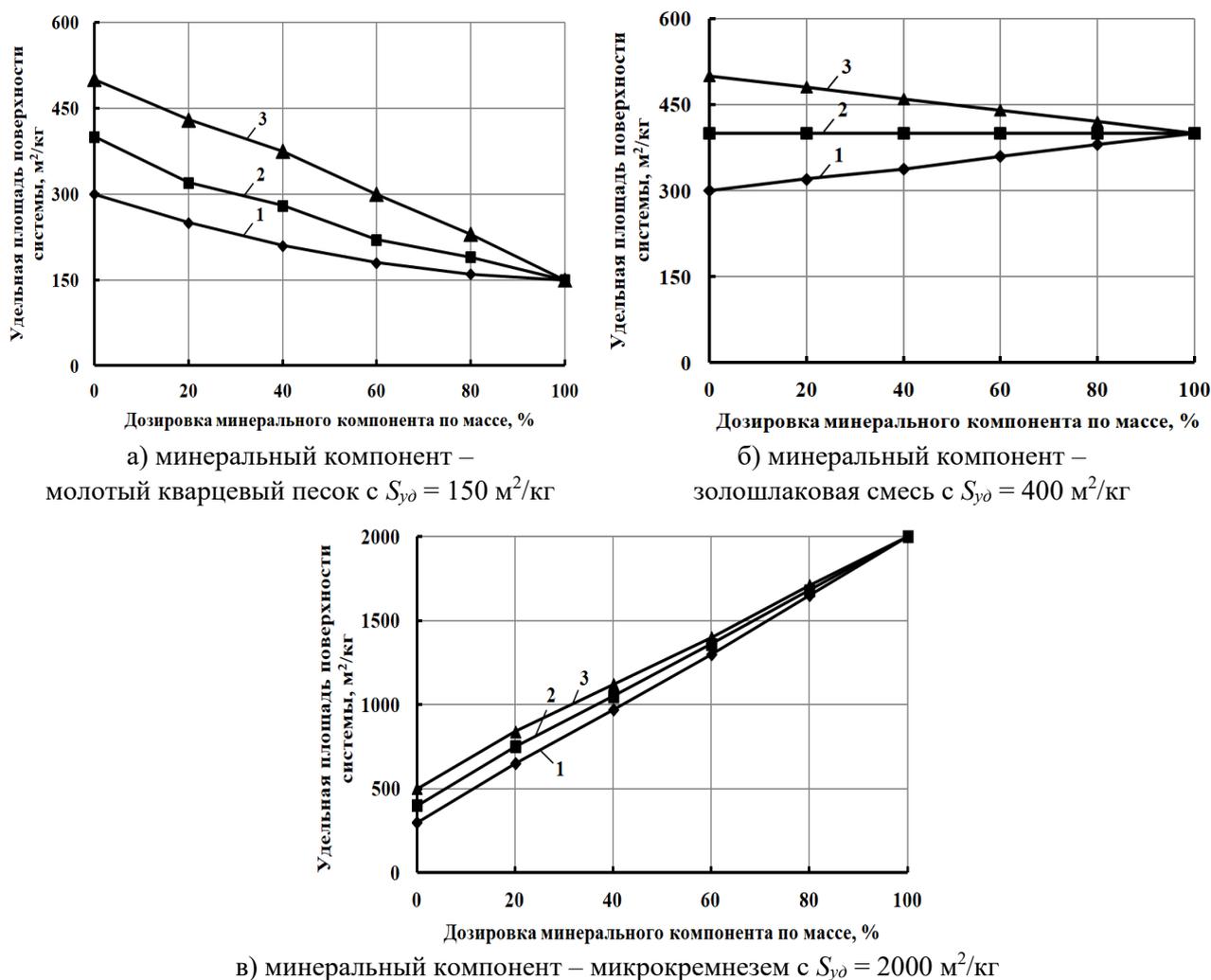
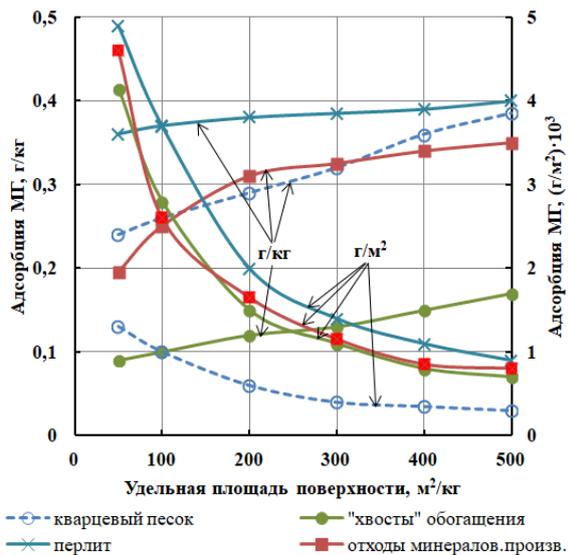


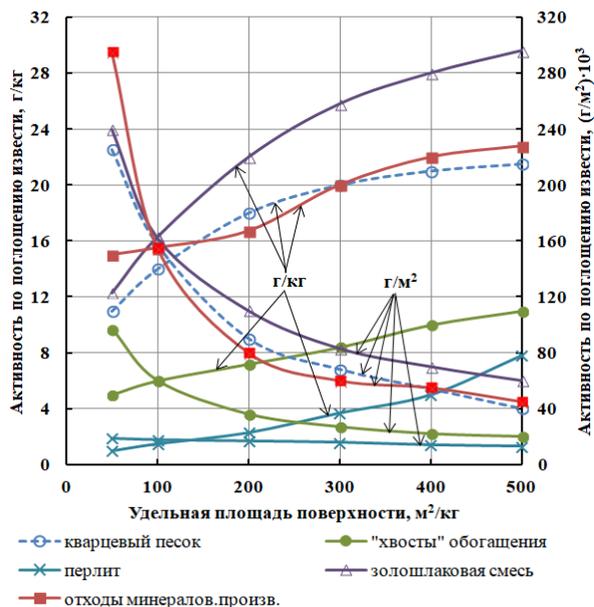
Рис. 3. Зависимость удельной площади поверхности цементно-минеральной системы от дисперсности и дозировки минеральных компонентов:
1 – $S_{y\partial}$ цемента $300 \text{ м}^2/\text{кг}$; 2 – $S_{y\partial}$ цемента $400 \text{ м}^2/\text{кг}$; 3 – $S_{y\partial}$ цемента $500 \text{ м}^2/\text{кг}$

Данное противоречие в особенностях проявления физико-химической активности характерно и для портландцемента различной степени помола, что выявлено по результатам определения физической адсорбции органического красителя МГ (рис. 5а) и степени гидратации (рис. 5б). Установлено, что с увеличением дисперсности физико-химическая активность цемента в расчете на единицу массы частиц твердой фазы (г/кг) возрастает, в то же время активность единицы площади поверхности частиц цемента (г/м²) снижается.

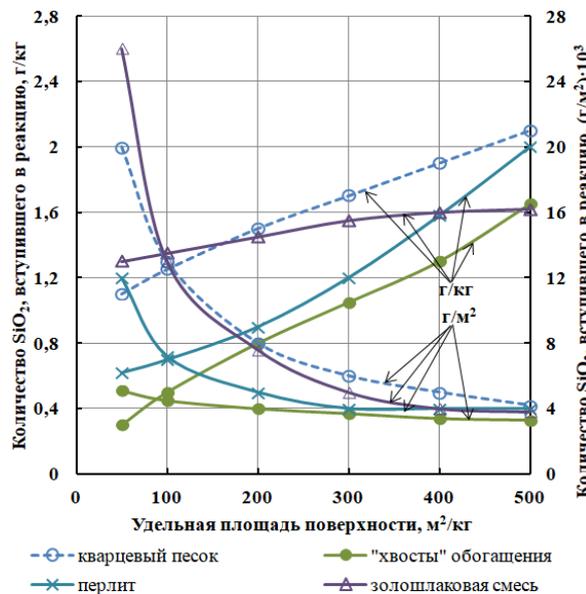
Одним из факторов отмеченного эффекта – снижения удельной активности единицы площади поверхности (г/м²) минеральных компонентов и цемента с ростом дисперсности – являются визуально трудно наблюдаемые структурные изменения. В ходе механо-химических процессов измельчения материалов разрыв связей приводит к чрезвычайной активности вновь образованных поверхностей, появляющиеся микро- и наноразмерные частицы не остаются долго в активном состоянии. Избыточная энергия формирующихся высокодисперсных систем делает их неустойчивыми с позиции термодинамики. В результате процессов самоорганизации, снижающих этот избыток, система меняет физико-химическую активность и свойства [1].



а) активность по адсорбции органического красителя МГ

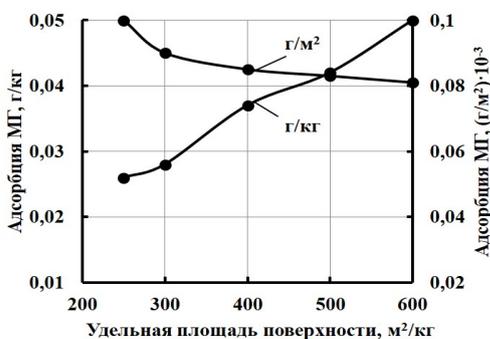


б) активность по поглощению извести

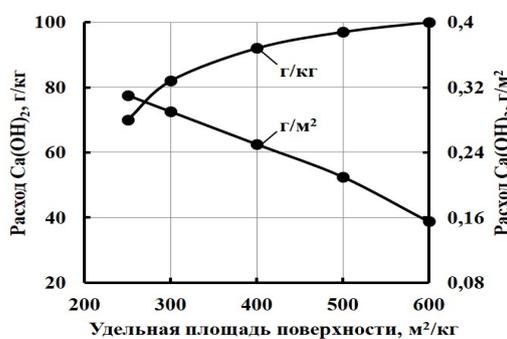


в) активность по растворимости в щелочном растворе карбоната натрия

Рис. 4. Зависимость физико-химической активности, оцениваемой различными методами, от степени измельчения минеральных компонентов



а) активность по адсорбции органического красителя МГ



б) активность по степени гидратации

Рис. 5. Зависимость физико-химической активности портландцемента, оцениваемой различными методами, от его дисперсности

Анализ взаимосвязи структурных изменений и свойств дисперсных систем проводили на основе современных положений статистической физики, фрактальной геометрии [1, 11]. С увеличением удельной площади поверхности взаимодействие частиц резко возрастает, что приводит к образованию агрегированных фрактально-кластерных систем, которые в дальнейшем трудно диспергировать. Исходя из модельных структурно-феноменологических представлений особенность систем с повышенной дисперсностью – трансформация модели структурной топологии, проявляющейся в росте степени агрегирования, анизотропии, их фрактально-кластерной неоднородности. Это выражается в изменении свойств и структурных характеристик (рис. 6, табл. 3): сформированная система становится менее плотной, более разветвленной, с повышенной межагрегатной пустотностью. При этом особенности сформированных связно-дисперсных сухих систем сохраняются при коагуляционном и гидратационном структурообразовании в затвердевших системах. В данном случае дополнительного изучения требуют вопросы количественной оценки взаимосвязи структурных характеристик формирующихся агрегированных систем с учетом их роли в процессах структурообразования наполненной цементно-минеральной системы.

Результаты экспериментальных исследований прочностных показателей затвердевших цементно-минеральных и цементных систем представлены в табл. 4 и 5.

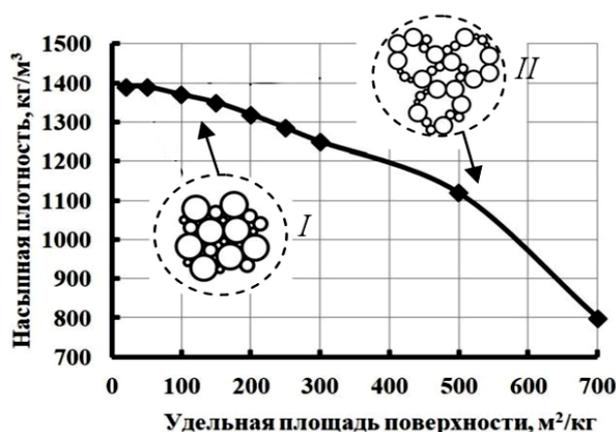


Рис. 6. Изменение свойств и моделей структуры сухой дисперсной системы с увеличением удельной площади поверхности частиц (на примере молотого кварцевого песка): I, II – модели формирующихся структур

Таблица 3

Свойства и структурные характеристики сухих дисперсных систем

Минеральный компонент	Дисперсность ($S_{y\partial}$), м ² /кг	Насыпная плотность, кг/м ³	Пустотность, %	Плотность упаковки	Координационное число
Молотый кварцевый песок	300	1250	52	0,48	5–6
	500	1100	58	0,42	4–5
	700	800	70	0,30	3–4
Микрокремнезем	2000	450	82	0,18	2–3
Биокремнезем	2000	350	86	0,14	2–3

По результатам оценки прочностных показателей установлено, что применение кремнеземсодержащих минеральных компонентов позволяет повысить прочность цементного камня с 57 до 90 МПа (см. табл. 4), что обеспечивается за счет их физико-химической активности и участия в процессах гидратации с формированием более плотной и прочной структуры [13]. Следует отметить, что прочность цементно-минеральных систем с микрокремнеземом и био-кремнеземом, несмотря на их более высокую дисперсность $S_{y\partial} = 2000$ м²/кг, сопоставима с прочностью системы с молотым кварцевым песком дисперсностью $S_{y\partial} = 700$ м²/кг. Такое

проявление свойств высокодисперсных систем, по-видимому, обусловлено формированием более разветвленной структуры с меньшей плотностью, которая сохраняется в процессе твердения цементного камня. Предполагается, при внешних силовых воздействиях разрушение цементного камня будет происходить именно в зоне концентрирования сформированных агрегатов.

Таблица 4

Характеристика и прочность затвердевших цементно-минеральных систем (в возрасте 28 суток, при В/Ц = 0,36)

№ п/п	Характеристика цементно-минеральной системы				Прочность затвердевшей системы, МПа
	вяжущее	минеральный компонент	$S_{уд}$ минерального компонента, м ² /кг	дозировка минерального компонента, %	
1	Портландцемент заводского помола	Без добавки минерального компонента			57
2	Портландцемент заводского помола	Золошлаковая смесь	700	10	75
3	Портландцемент заводского помола	Кварцевый песок	700	10	88
4	Портландцемент заводского помола	Микрокремнезем	2000	10	90
5	Портландцемент Паводского помола	Биокремнезем	2000	10	86

Для цементных систем, включающих более тонкомолотые частицы цемента различной дозировки, наблюдается значительное увеличение прочности до 98 МПа (см. табл. 5). При этом с увеличением дозировки свыше 10% происходит небольшое снижение прочности, что, на наш взгляд, также является следствием микроструктурных изменений в агрегированных затвердевших системах.

Таблица 5

Влияние дозировки тонкомолотого цемента на прочность затвердевшей цементной системы (в возрасте 28 суток, при В/Ц = 0,39)

№ п/п	Характеристика цементной системы			Прочность затвердевшей системы, МПа
	основное вяжущее	$S_{уд}$ тонкомолотого цемента, м ² /кг	дозировка тонкомолотого цемента в портландцемент заводского помола, %	
1	Портландцемент заводского помола	Без добавки тонкомолотого цемента		57
2	Портландцемент заводского помола	600	5	83
3	Портландцемент заводского помола		10	98
4	Портландцемент заводского помола		15	93
5	Портландцемент заводского помола		20	91

Заключение

Таким образом, при изучении некоторых механо-химических процессов и явлений, реализуемых при помоле минеральных компонентов и цемента, можно сделать следующие обобщения. Удельная площадь поверхности цементно-минеральных систем существенным образом меняется в зависимости от дисперсности и соотношения компонентов, что вызывает сильное

изменение физико-химической активности системы в целом. С ростом дисперсности физико-химическая активность единицы массы минеральных компонентов и цемента увеличивается, в то время как их физико-химическая активность единицы площади поверхности снижается. Данное явление во многом обусловлено структурными перестроениями, что влияет на снижение активности поверхности частиц твердой фазы, а также на изменение свойств сухих и затвердевших цементно-минеральных и цементных систем.

Применение минеральных компонентов и цемента с дисперсностью выше определенных значений может быть не эффективно как с точки зрения их физико-химической активности и роли в процессах структурообразования бетона, так и позиции энергетических затрат на подготовку (помол). В связи с этим не следует производить сверхтонкое измельчение минеральных компонентов и цемента с точки зрения достижения ими оптимальной физико-химической активности, а также исходя из предполагаемой технико-экономической эффективности технологии бетона. Рациональный предел по степени дисперсности минеральных компонентов и цемента следует устанавливать на основе предварительных исследований и с учетом предполагаемой технологии бетона.

Предложенный подход, основанный на научно-исследовательском и экспериментально-практическом анализе механо-химических процессов и их влиянии на физико-химическую активность и процессы самоорганизации структуры цементно-минеральных систем, представляется эффективным при разработке методологических основ и способов управления структурообразованием бетона – создания управляемой технологии получения бетона с требуемыми свойствами.

Дальнейшие направления исследований предусматривают анализ и обобщение результатов оценки влияния минеральных компонентов различной природы и свойств частиц твердой фазы на физико-химические процессы структурообразования и микроструктуру обводненных и затвердевших цементно-минеральных дисперсных систем бетона. Также в последующем предполагаются оптимизация составов и технологии цементно-минеральных систем и бетонов на их основе, экспериментальная оценка физико-технических свойств бетонных смесей и бетонов.

Заявленный вклад авторов: А.А. Леденев – разработка и обоснование методологического подхода исследований, расчетно-аналитическая оценка структурных характеристик дисперсных систем; С.П. Козодаев – планирование и организация проведения экспериментальных исследований по определению физико-химической активности компонентов и прочности цементного камня, анализ и обобщение результатов; Т.В. Загоруйко – проведение теоретического анализа по теме исследований, подготовка сырьевых материалов, обработка и обобщение экспериментальных результатов; В.Т. Перцев – общее руководство исследованиями, постановка цели и задач, подготовка введения и заключения; С.В. Черкасов – проведение экспериментальных исследований физико-химической активности минеральных компонентов, обработка и анализ результатов; С.Д. Николенко – проведение экспериментальных исследований физико-химической активности тонкомолотых цементов, обработка и анализ результатов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Алексеева Е.В., Бобрышев А.Н., Воронов П.В., Головинский П.А., Лахно А.В., Перцев В.Т. Структурно-реологические свойства дисперсно-зернистых систем: монография. Воронеж: ВГАСУ, 2010. 196 с.
2. Алфимова Н.И., Шадский Е.Е., Никифорова Н.А. Эффективность использования органо-минерального модификатора на основе вулканогенно-осадочных пород // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2016. № 2(17). С. 120–128. DOI: 10.21285/2227-2917-2016-2-120-128.
3. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С. 203–216. EDN: HSQIOV
4. Ибрагимов Р.А., Пименов С.И., Изотов В.С. Влияние механохимической активации вяжущего на свойства мелкозернистого бетона // Инженерно-строительный журнал. 2015. № 2. С. 63–69. DOI: 10.5862/МСЕ.54.7

5. Ибрагимов Р.А., Пименов С.И. Влияние механохимической активации на особенности процессов гидратации цемента // Инженерно-строительный журнал. 2016. № 2. С. 3–12. DOI: 10.5862/МСЕ.62.1.
6. Иващенко Ю.Г., Козлов Н.А. Исследование влияния комплексного органоминерального модификатора на процессы структурообразования и кинетику набора прочности цементных композиций // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 4(49). С. 15–18.
7. Калашников В.И. Эволюция развития составов и изменение прочности бетонов. Бетоны настоящего и будущего. Часть 1. Изменение составов и прочности бетонов // Строительные материалы. 2016. № 1–2. С. 96–103.
8. Калашников В.И., Тараканов О.В. О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения // Строительные материалы. 2017. № 1–2. С. 62–67.
9. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Дондуков В.Г. Цементы и добавки для производства высококачественных бетонов // Строительные материалы. 2017. № 11. С. 4–10.
10. Кирсанова А.А., Крамар Л.Я. Органоминеральные модификаторы на основе метакрилата для цементных бетонов // Строительные материалы. 2013. № 11. С. 54–56.
11. Королев Е.В., Гришина А.Н., Айзенштадт А.М. Анализ структурообразования композитов с использованием фрактальной размерности // Строительные материалы. 2020. № 9. С. 54–61. DOI: 10.31659/0585-430X-2020-784-9-54-61.
12. Кузьмина В.П. Эффективность применения механоактивации при производстве сухих строительных смесей // Сухие строительные смеси. 2013. № 5. С. 26–29.
13. Леденев А.А., Перцев В.Т., Рудаков О.Б., Усачев С.М. Структурно-феноменологический анализ взаимосвязи показателей микроструктуры и свойств затвердевших цементных систем // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24, № 3. С. 326–334. DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/9855
14. Найденов Ю.А., Веприняк И.А. Инновационная технология активирования бетонов, основанная на явлении кавитации // Наука XXI век. 2013. № 4. URL: <http://nauka21vek.ru/archives/48707> (дата обращения: 14.07.2023).
15. Прокопец В.С. Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ // Строительные материалы. 2003. № 9. С. 28–29.
16. Сальникова Е.В., Каныгина О.Н., Анисина И.Н., Осипова Е.А. Анализ силикатного сырья и физико-химические процессы получения материалов на его основе. Оренбург: ОГУ, 2018. 125 с.
17. Тараканов О.В., Акчурин Т.К., Утюгова Е.С. Эффективность применения комплексных органоминеральных добавок для бетонов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2020. № 1(78). С. 174–181.
18. Ткач Е.В., Рахимов М.А., Тоимбаева Б.М., Рахимова Г.М. Влияние органоминерального модификатора на физико-механические и деформативные свойства бетона // Фундаментальные исследования. 2012. № 3. С. 428–431.
19. Управление процессами технологии, структурой и свойствами бетонов / под ред. Е.М. Чернышова, Е.И. Шмитко. Воронеж: ВГАСУ, 2002. 344 с.
20. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа / под ред. О.М. Петрухина. Москва: Химия, 2001. 496 с.
21. Шатов А.Н. Модификаторы для бетона ответственного назначения // Бетон и железобетон. 2013. № 1. С. 7–9.
22. Amr Alatawna, Matan Birenboim, Roey Nadiv, Matat Buzaglo, Sivan Peretz-Damari Alva Peled, Oren Regev, Raghu Sripada. The effect of compatibility and dimensionality of carbon nanofillers on cement composite. *Construction and Building Materials*. 2020;(232):117141. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117141
23. Justs J., Shakhmenko G., Mironovs V., Kara P. Cavitation treatment of nano and micro filler and its effect on the properties of UHPC. *Ultra-High Performance concrete and nanotechnology in construction*. 2012;(19).
24. Kriskovaa L., Pontikesa Y., Zhanga F., ÖzlemCizerb, Tom Jonesa P., Van Balenc K., Blanpain B. Influence of mechanical and chemical activation on the hydraulic properties of gamma dicalcium silicate. *Cement and Concrete Research*. 2014;(55):59–68.
25. Rahman M.A., Zawad M.F.S., Priyom S.N. Potential use of microsilica in concrete: a critical review. Proceedings of the 5th International Conference on Advances in Civil Engineering (ICACE 2020), 4–6

- March 2021, CUET, Chattogram-4349, Bangladesh Imam, Rahman and Pal (eds.). 2021. P. 173–180. URL: <https://www.researchgate.net/publication/351918252> (дата обращения: 14.07.2023).
26. Zhang S., Qiao W.-G., Chen P.-C., Xi K. Rheological and mechanical properties of microfinecement-based grouts mixed with microfine fly ash, colloidal nanosilica and superplasticizer. *Construction and Building Materials*. 2019;(212):10–18. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.314

FEFU: SCHOOL of ENGINEERING BULLETIN. 2023. N 3/56

Building Materials and Productswww.dvfu.ru/en/vestnikis

Original article

DOI: <http://doi.org/10.24866/2227-6858/2023-3/105-120>

Ledenev A., Kozodaev S., Tzagoruiko T., Pertsev V., Tcherkasov S., Nikolenko S.

ANDREY A. LEDENEV, Candidate of Engineering Sciences, Senior Researcher, ledenoff@mail.ru

SERGEY P. KOZODAEV, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor,

kozodaev.s@mail.ru

TATYANA V. TZAGORUIKO, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor,

tzagoruiko@mail.ru

MESC «MAA»

VICTOR T. PERTSEV, Doctor of Engineering Sciences, Professor, perec_v@mail.ru<https://orcid.org/0000-0002-8882-4930>SERGEY V. TCHERKASOV, Senior Lecturer, s_v_cherkasov@mail.ru<https://orcid.org/0009-0006-8648-5206>

SERGEY D. NIKOLENKO, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor,

nikolenkoppb1@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7280-8680>,*Voronezh State Technical University*

Voronezh, Russia

Mechano-chemical processes and physico-chemical activity of cement-mineral dispersed systems in concrete technology

Abstract. An effective way of controlling the structure formation and obtaining concretes with the required properties is the directional regulation of processes occurring as a result of the physico-chemical interaction of raw materials components during their preparation and joint application. For cement-mineral dispersed concrete systems, it is important to study the physical and chemical activity of raw materials components, taking into account the mechanical and chemical processes implemented at the stages of their preparation technology - grinding, mixing, etc. The purpose of the article is to assess the influence of mechanical and chemical processes in the preparation of components on their physico-chemical activity in the composition of cement-mineral dispersed concrete systems. The paper substantiates the methodological approach of research and the choice of raw materials components of cement-mineral dispersed concrete systems. It has been experimentally established that as a result of mechanical and chemical processes of powdering (grinding) and an increase in dispersion, the physico-chemical activity of a unit of mass of mineral components and cement increases, while the physico-chemical activity of a unit of surface area decreases. This phenomenon is largely due to structural changes, which affects the change in the properties of dry and hardened cement-mineral and cement systems. The implementation of the methodological approach of research based on the analysis of mechanical and chemical processes and their influence on the physico-chemical activity of cement-mineral systems is important in the development of effective methods for controlling structure formation and obtaining concretes with the required properties through targeted regulation and optimization of formulation and technological parameters.

Keywords: mechano-chemical processes, physico-chemical activity, cement-mineral systems, mineral components, portland cement, fine-grained cements, control of concrete gelation

For citation: Ledenev A., Kozodaev S., Tzagoruiko T., Pertsev V., Tcherkasov S., Nikolenko S. Mechano-chemical processes and physico-chemical activity of cement-mineral dispersed systems in concrete technology. *FEFU: School of Engineering Bulletin*. 2023;(3):105–120. (In Russ.).

Contribution of the authors: A.A. Ledenev – exploitation and a substantiation of the methodological approach of researches, a rated-analytical estimation of structural performances of disperse systems; S.P. Kozodaev – mapping out and the organisation of carrying out of experimental researches by definition physico-chemical activity of components and hardness of a cement stone, the analysis and generalisation of outcomes; T.V. Zagorujko – carrying out of the theoretical analysis on a theme of researches, preparation of raw materials, machining and generalisation of experimental outcomes; V.T. Pertsev – a common management of researches, statement of the purpose and problems, introduction and inference preparation; S.V. Tcherkasov – carrying out of experimental researches of physico-chemical activity of mineral components, machining and the analysis of outcomes; S.D. Nikolenko – carrying out of experimental researches of physico-chemical fine-grained cements, machining and the analysis of outcomes.

The authors declare no conflicts of interests.

REFERENCES

1. Alekseeva E., Bobryshev A., Voronov P. Golovinsky P., Lahno A., Pertsev V. Structural and rheological properties of dispersed-granular systems: monography. Voronezh, VGASU, 2010, 196 p. URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01004865129> – 02.06.2023. (In Russ.)
2. Alfimova N., Shadsky E., Nikifirova N. Effectiveness of the use of organo-mineral modifier based on the volcanic sediments. *Proceedings of Universities. Investment. Construction. Real estate.* 2016;2(17):120–128. (In Russ.). DOI: 10.21285/2227-2917-2016-2-120-128
3. Boldyrev V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian chemical reviews.* 2006;75(3):203–216. (In Russ.).
4. Ibragimov R., Pimenov S., Izotov V. Effect of mechanochemical activation of binder on properties of fine-grained concrete. *Magazine of Civil Engineering.* 2015;(2):63–69. (In Russ.). DOI: 10.5862/MCE.54.7
5. Ibragimov R., Pimenov S. Influence of mechanochemical activation on the features in the of hydration of cement. *Magazine of Civil Engineering.* 2016;(2):3–12. (In Russ.). DOI: 10.5862/MCE.62.1
6. Ivaschenko Yu., Kozlov N. Investigation of the effect of a complex organomineral modifier on the processes of structure formation and the kinetics of strength gain of cement compositions. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shuhova.* 2011;4(49):15–18. (In Russ.).
7. Kalashnikov V. Evolution of development of concretes compositions and change in concrete strength. Concretes of present and future. Part 1. Change in compositions and strength of concretes. *Construction Materials.* 2016(1–2): 96–103. (In Russ.).
8. Kalashnikov V., Tarakanov O. About the use of complex additives in concretes of a new generation. *Construction Materials.* 2017;(1–2): 62–67. (In Russ.).
9. Kaprielov S., Sheinfeld A., Dondukov V. Cements and additives for producing high-strength concretes. *Construction Materials.* 2017;(11):4–10. (In Russ.).
10. Kirsanova A., Kramar L. Organomineral modifiers based on metakaolin for cement concretes, *Construction Materials.* 2013;(11):54–56. (In Russ.).
11. Korolev E., Grishina A., Aizenshtadt A. Analysis of structure formation of composites using fractal. *Construction materials.* 2020(9):54–61. (In Russ.). DOI: 10.31659/0585-430X-2020-784-9-54-61
12. Kuzmina V. Efficiency of mechanical activation application during the production of dry construction mixtures. *Dry construction mixtures.* 2013(5):26–29. (In Russ.).
13. Ledenev A., Pertsev V., Rudakov O., Usachev S. Structurally-phenomenological analysis of interconnection of indexes of a microstructure and properties of solidify cement systems. *Condensed Matter and Interphases.* 2022;24(3):326–334. (In Russ.). DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/9855
14. Naydenov Yu., Veprinyak I. Innovative activation of concrete, based on the phenomenon of cavitation. *Science XXI century.* 2013(4). URL: <http://nauka21vek.ru/archives/48707> – 14.07.2023. (In Russ.).
15. Prokopets V.S. Influence of mechanical activation effect on the activity of binders. *Construction Materials.* 2003(9):28–29. URL: https://docs.yandex.ru/docs/view?tm=1689329460&tld=ru&lang=ru&name=sm_09_03.pdf – 14.07.2023. (In Russ.).
16. Salnikova E., Kanygina O., Anisina I., Osipova E. Analysis of silicate raw materials and physico-chemical processes of obtaining materials based on it. Orenburg, OSU, 2018. 125 p. (In Russ.).
17. Tarakanov O., Akchurin T., Utyugova E. Efficiency of application of integrated organomineral additives for concretes. *Bulletin of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Civil Engineering and Architecture.* 2020;1(78):174–181. (In Russ.).

18. Tkach E., Rakhimov M., Toimbaeva B., Rakhimova G. The effect of the organic-mineral modifier on physical and mechanical deformation properties of concrete, *Fundamental research*. 2012(3):428–431. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=29623> – 09.06.2023. (In Russ.)
19. Management of technology processes, structure and properties of concrete / ed. E. Chernyshov, E. Shmit'ko. Voronezh, VGASU, 2002. 344 p. (In Russ.)
20. Analytical chemistry. Physical and physical and chemical methods of the analysis. Ed. O.M. Petruhina. Moscow, Chemistry, 2001. 496 p. (In Russ.)
21. Shatov A. Modifiers for concrete of responsible assigning. *Concrete and ferro-concrete*. 2013(1):7–9. (In Russ.)
22. Amr Alatawna, Matan Birenboim, Roey Nativ, Matat Buzaglo, Sivan Peretz-Damari Alva Peled, Oren Regev, Raghu Sripada. The effect of compatibility and dimensionality of carbon nanofillers on cement composites. *Construction and Building Materials*. 2020(232):117141. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117141
23. Justs J., Shakhmenko G., Mironovs V., Kara P. Cavitation treatment of nano and micro filler and its effect on the properties of UHPC. *Ultra-High Performance concrete and nanotechnology in construction*. 2012(19).
24. Kriskovaa L., Pontikesa Y., Zhanga F., ÖzlemCizerb, Tom Jonesa P., Van Balenc K., Blanpaina B. Influence of mechanical and chemical activation on the hydraulic properties of gamma dicalcium silicate. *Cement and Concrete Research*. 2014(55):59–68. URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1016/j.cemconres.2013.10.004> – 14.07.2023.
25. Rahman M., Zawad M., Priyom S. Potential use of microsilica in concrete: a critical review. *Proceedings of the 5th International Conference on Advances in Civil Engineering (ICACE 2020), 4–6 March 2021*, CUET, Chattogram-4349, Bangladesh Imam, Rahman and Pal (eds.). 2021:173–180. URL: <https://www.researchgate.net/publication/351918252> – 14.07.2023.
26. Zhang S., Qiao W.-G., Chen P.-C., Xi K. Rheological and mechanical properties of microfine cement-based grouts mixed with microfine fly ash, colloidal nanosilica and superplasticizer. *Construction and Building Materials*. 2019(212):10–18. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.314