

УДК 666.9.015/972:544

ПОВЫШЕНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЦЕМЕНТА МЕТОДАМИ СПИНОВОЙ ХИМИИ

¹Афанасьев Д.А., ²Саркисов Ю.С., ²Горленко Н.П., ²Шепеленко Т.С.,
²Цветков Н.А., ²Зубкова О.А., ²Шевченко М.Ю.

¹ООО Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим»,
Томск, e-mail: a.dmitri.86@gmail.com;

²Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Томск, e-mail: shepta72@mail.ru

В работе предлагаются пути повышения гидравлической активности цемента методами спиновой химии, а также способ определения степени гидратации цемента посредством анализа ЭСР-спектров исследуемого и контрольного образцов цементного камня. При этом степень гидратации цемента может быть рассчитана по экспериментальным данным во времени как для одного и того же цемента, так и в сравнении с цементом, активированным внешним воздействием. В существующих в настоящее время способах по данным физико-химических методов исследования (рентгенофазового, ИК-спектроскопического или дериватографического) обрабатываются одна или две выбранные линии (пики) интенсивности фаз. Преимущество предлагаемого способа заключается в том, что в отличие от существующих способов анализу подвергается вся ЭСР-спектрограмма, а расчет концентрации спиновых центров производится по сравнению с выбранным эталоном. Методы спиновой химии могут найти широкое применение при адаптивном сопровождении процессов гидратации и структурообразования цементных систем.

Ключевые слова: цемент, цементный камень, гидравлическая активность, степень гидратации, прочность, марка, активность, класс, рентгенофазовый, спектральный, дериватографический, электронно-спиновый резонанс, концентрация, спиновые центры

IMPROVEMENT OF POZZOLANIC ACTIVITY OF CEMENT USING SPIN CHEMISTRY METHODS

¹Afanasev D.A., ²Sarkisov Yu.S., ²Gorlenko N.P., ²Shepelenko T.S., ²Tsvetkov N.A.,
²Zubkova O.A., ²Shevchenko M.Yu.

¹ООО Research Organization «Sibur-Tomskneftekhim», Tomsk, e-mail: a.dmitri.86@gmail.com;

²Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, e-mail: shepta72@mail.ru

The paper offers the ways of improving the pozzolanic activity of cement using the methods of spin chemistry and the analysis of the electron spin resonance (ESR) spectra for determination of the cement hydration degree in both activated and non-activated specimens of cement brick. The degree of cement hydration can be calculated using the experimentally obtained results on concentrations of spin centers changed with time for one and the same cement specimen and that one activated by the external impact. The modern physicochemical methods (X-ray phase analysis, infrared spectroscopy, thermal analysis) allow processing one or two diffraction peaks of phase intensity. Unlike these methods, the suggested method provides the analysis of the entire ESR-spectrogram, and concentrations of spin centers are calculated according to the selected standard. Spin chemistry methods can be widely used for the adaptive maintenance of hydration processes and structure formation of cement systems.

Keywords: cement, cement brick, pozzolanic activity, hydration, hardness, grade, activity, class, X-ray phase analysis, spectrogram, thermal analysis, electron spin resonance, concentration, spin centres

Цементные системы (цемент, цементный камень, цементно-песчаные растворы, бетоны, сухие строительные смеси, др.) на протяжении вот уже почти 200 лет остаются основным видом строительных материалов, «хлебом» производства.

Как правило, цемент поступает к потребителю после измельчения клинкера совместно с гипсом и корректирующими (по мере необходимости) добавками в виде тонкоизмельченного порошка и характеризуется величиной удельной поверхности в диапазоне 2000–6000 см²/г. При этом промышленные струйные мельницы типа К-2,5 способны диспергировать цемент до 20000 см²/г и более. Однако обычно на за-

воды стройиндустрии поступает цемент с удельной поверхностью 2800–3600 см²/г. Чем выше дисперсность цемента, тем он более активно, как адсорбент, поглощает из окружающей среды газы и водяные пары, что приводит к изменению его свойств при хранении. От этих факторов также зависят марка и класс цемента, которые, в свою очередь, определяются активностью цемента [1]. На эти характеристики влияет и множество других факторов, и особенно – гранулометрический состав и распределение частиц вяжущего по размерам. Исследования [2] показывают, что до 50% зерен цемента имеют размеры 50–60 мкм. При этом основной вклад в рост прочно-

сти цементного камня вносит фракция 3–30 мкм [3, 4].

Неравномерность распределения частиц вяжущего по размерам приводит к неравномерному распределению адсорбированной влаги и, как следствие, к различным скоростям гидратации и твердения цементной системы. С одной стороны, большая удельная поверхность способствует высокой скорости взаимодействия вяжущего с водой, а с другой – увеличивается так называемая экраняющая способность гидратных пленок, препятствующих дальнейшей гидратации частиц цемента. В основном по этой причине, несмотря даже на высокую дисперсность цемента, относительно крупные зерна (более 50 мкм) остаются практически негидратированными. Напротив, цементы с очень большой величиной поверхности – от 6000 до 20000 см²/г – так называемые наноцементы, гидратируются в самые ранние сроки, и если не предпринимать специальных мер, то уже в 28-суточном возрасте такой материал будет иметь прочностные показатели ниже контрольных образцов, а зачастую – существенно ниже. Следовательно, разумное сочетание нано- и микрофракций – путь к достижению высоких эксплуатационных характеристик цементной системы, материалов и изделий на их основе.

Многими исследователями, как у нас в стране, так и за рубежом, разработаны различные способы повышения гидравлической активности цемента. Среди них наибольшее распространение получили механохимические методы диспергирования [5, 6]. В [7, 8] описаны электрохимические и электромагнитные способы активации цементной системы.

Поиск новых эффективных способов регулирования гидравлической активности цемента – одна из актуальных задач строительного материаловедения. Решение этой задачи невозможно без фундаментальных исследований кинетики и механизма процессов гидратации и структурообразования цементных систем, методов модифицирования и регулирования свойств цементного камня и бетона на его основе на протяжении всего жизненного цикла. Очевидно, что назрела необходимость изучения рассматриваемых процессов с применением системного подхода, заключающегося в одновременном анализе проблем как с макро-, так и с микропозиций. В макроподходе наиболее целесообразно использование объединенного первого и второго законов термодинамики, а в качестве микроподхода – достижений спиновой химии.

Если термодинамический подход для описания цементных систем применяется

давно и достаточно успешно, то изучение рассматриваемых процессов с позиции спиновой химии начато сравнительно недавно – с 1996 г. Установлено, что цементы содержат большое количество парамагнитных частиц, которые участвуют в процессах получения, подготовки, модифицирования, гидратации и твердения цементных систем. Отсутствуют детальные экспериментальные данные о динамике изменения концентрации парамагнитных центров и их роли в процессах гидратации и структурообразования. До сих пор остаются дискуссионными элементарные стадии взаимодействия вяжущего с водой, механизмы формирования прочности структур твердения и регулирования его свойств. Получение таких данных может в значительной мере способствовать решению проблемы создания высокоэффективных, многофункциональных строительных материалов на основе цементных систем различного технического назначения.

Ранее авторами [9, 10] показано, что чем выше концентрация спиновых центров в исходном материале, тем выше его реакционная способность. Применительно к цементу это означает и повышение его гидравлической активности. Среди способов спиновой химии можно отметить методы распаривания связанных спиновых состояний, введение специальных добавок – спиновых катализаторов, направленный синтез высококонцентрированных спиновых состояний и стимулирование синглетно-триплетных переходов.

В настоящей работе был использован метод распаривания спинов путем термомеханохимического диспергирования цемента. «Горячее» измельчение приводит к возникновению термостимулированных токов в цементной системе [11, 12] и, как следствие, к резкому снижению энергии активации диспергирования, к более равномерному распределению частиц по размерам как внутри той или иной отдельно взятой фракции, так и между фракциями. Термоактивирование процесса столкновения цементных частиц является и причиной возникновения и генерации в них дефектов различной природы, которые также во многом определяют гидравлическую активность цемента. Это обусловлено тем, что на ювенильных поверхностях дефектов концентрация спиновых центров всегда избыточна.

Исходя из объединенного I и II закона термодинамики [13]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = P\Delta V + \epsilon\Delta s + \mu\Delta n + \phi\Delta q - T\Delta S...$$

можно объяснить влияние термической (–TΔS) и механической (PΔV) энергий на поверхностную энергию (εΔs), или взаи-

мосвязь и влияние на них концентрации электрических зарядов и величины электрического потенциала ($\Phi \Delta q$).

Возможный механизм накопления, релаксации и переноса электрических зарядов в диспергированном термостимулированных токами цементе, на наш взгляд, состоит в следующем. С ростом температуры системы, вследствие увеличения интенсивности теплового движения структурных элементов твердой фазы цемента, происходит термический выход заряженных дефектов из потенциальных ловушек на поверхность или в поверхностный слой твердой компоненты. Флуктуации тепловой энергии или поглощение энергии за счет соударения частиц в струйных мельницах на встречных потоках благоприятно сказываются на повышении интенсивности эмиссии электронов за счет резкого снижения энергии активации работы выхода электрона. Эти процессы сопровождаются возникновением существенных градиентов температур, которые определяют направленность и плотность тока электронов. Величину этой плотности можно оценить по закону Ричардсона – Демшера:

$$j = A T e^{2 - \frac{\Phi_0}{kT}},$$

где j – плотность потока эмиссии, $[A \cdot m^{-2}]$, A – константа, Φ_0 – работа выхода, $[эВ]$, k – постоянная Больцмана.

В результате твердая фаза приобретает огромный запас свободной энергии, что существенно сказывается на ее реакционной способности. Внутреннее электрическое поле твердой фазы не только стимулирует повышенную активность молекул воды по отношению к зерну вяжущего (после затворения его водой), но и во многом определяет механизм структурной перестройки частиц жидкой фазы и энергетические параметры процессов ионизации. Согласно теории Пула – Френкеля, диссоциация молекул воды в интервале температур 35–37 °С осуществляется преимущественно под действием внутреннего электрического поля, так как энергии теплового движения молекул ($kT \approx 2,48$ кДж/моль) для их ионизации в этом случае недостаточно. Однако выше 37 градусов упорядоченная пространственная сетка водородных связей жидкой воды постепенно разрушается, что приводит к ослаблению межмолекулярных связей и, как следствие, при некоторой «критической» температуре и достаточной энергии активации носители заряда покидают потенциальные ловушки и наблюдается выход освобожденных зарядов в каналы ионной проводимости. В [11, 12] показано, что максимум термостимулированного потока

носителей заряда наблюдается при температурах около 64 градусов, что, вероятно, можно объяснить структурными превращениями в жидкой воде. Это означает, что при большой величине активности твердой фазы концентрация связанной воды будет резко возрастать. При дальнейшем увеличении температуры от 80 до 280 градусов приводит к дополнительному разрушению поверхностных дефектов и освобождению ионов как в поверхностном слое, так и в объеме твердой фазы, т.е. наблюдается своеобразный эстафетный механизм перемещения носителей заряда из объема в поверхностный слой, а из поверхностного слоя на поверхность твердой фазы. Описанный механизм может являться движущей силой процесса гидратации и лежит в основе повышения гидравлической активности цемента.

По-видимому, для характеристики степени активации цемента путем диспергирования целесообразно ввести коэффициент активации K_a , физический смысл которого состоит в отражении ключевых характеристик активированного цемента по отношению к контрольному (не активированному) цементу. Такой характеристикой, на наш взгляд, может служить степень дисперсности частиц или величина удельной поверхности. Тогда коэффициент активации можно представить в виде

$$K_a = \frac{S_{уд}^a D_a}{S_{уд}^k D_k},$$

где $S_{уд}^a, S_{уд}^k$ – величина удельной поверхности, $[m^2/g]$; D_a, D_k – дисперсность активированного и контрольного образцов $[m^{-1}]$ соответственно.

Возникает вопрос о корреляции этого коэффициента со степенью гидратации цементного камня. Дело в том, что хорошо известен эффект самопроизвольной агломерации частиц при высоких значениях их дисперсности. Следовательно, при больших значениях удельной поверхности активированного цемента взаимосвязь между степенью активации и степенью гидратации может нарушаться и носить нелинейный характер. В этом случае целесообразно различать степень гидратации и степень активации цемента внешним воздействием. Сами типы воздействия заложены в объединенном I и II законе термодинамики, приведенном выше. Очевидно, что для разных марок и классов цемента коэффициенты активации будут иметь неодинаковые значения. Этим объясняется и различная их реакционная способность по отношению к воде.

В [9, 10] экспериментальным путем установлено, что концентрация спиновых центров существенно возрастает в тонко-

измельченных цементах. Отсюда вытекает возможность еще одним независимым способом, дополняющим уже известные, определить не только качественные характеристики гидравлической активности цемента, но и количественно оценить эффективность методов и путей ее активации.

С этой целью в настоящей работе были определены, в соответствии с действующими стандартами, активность цемента, степень диспергирования частиц вяжущего и зарегистрированы ЭСР-спектры активированных и контрольных образцов.

Активность контрольного и активированного цемента (ГОСТ 310.4-81) определяли по прочности на сжатие и изгиб стандартных образцов-балочек размером $40 \times 40 \times 160$ мм, изготовленных из цементно-песчаного раствора состава 1:3 нормальной консистенции и испытанных в возрасте 28 суток твердения в воздушно-влажных условиях. Прочность цементных камней на сжатие (активность) в этом возрасте составила 42,0 МПа (класс 22,5Н).

После установления активности цемента определяли его гидравлическую активность, которая характеризует скорость изменения степени гидратации [14]. Степень гидратации (СГ) определяли двумя способами:

1. По изменению интенсивности пиков поглощения на ИК-спектрах как контрольного, так и активированного цемента по формуле

$$\text{СГ} = \frac{I}{I_0} \cdot 100,$$

где I_0 – базовая величина интенсивности к данному сроку твердения; I – текущее значение интенсивности [15].

2. По способу, предложенному авторами, суть которого заключается в сравнении концентрации спиновых центров контрольного и исследуемых образцов цементного камня в установленные сроки твердения. Концентрацию спиновых центров рассчитывали по ЭСР-спектрам, а степень гидратации – по формуле

$$\Delta \text{СГ} = \Delta \text{СГ} = \frac{C_a}{C_k} \cdot 100, \%$$

где C_a и C_k – концентрация спиновых центров активированного и контрольного образцов цементного камня соответственно.

Для расчета концентрации спиновых центров определяли площади под кривой поглощения у эталонного образца рубина с известной концентрацией спиновых центров и у измеряемого образца, неизвестную концентрацию которого вычисляли из пропорции

$$C_X = C_{\text{рубина}} \cdot \frac{S_X}{S_{\text{рубина}}},$$

где C_X и $C_{\text{рубина}}$ – концентрации спиновых центров измеряемого образца и образца рубина соответственно; S_X и $S_{\text{рубина}}$ – площади под линиями поглощения измеряемого сигнала и сигнала рубинового эталона.

Концентрацию спиновых центров рубина рассчитывали однократно, при условии полной неподвижности образца, по известной концентрации образца ванадилацетоната ($C_{\text{VAA}} = 5,50 \cdot 10^{20}$ спин/см³), в соответствии с формулой

$$C_{\text{рубина}} = C_{\text{VAA}} \cdot \frac{S_{\text{рубина}}}{S_{\text{VAA}}},$$

где C_{VAA} и S_{VAA} – концентрация спиновых центров и площадь под первой производной линии поглощения в образце ванадилацетоната.

Пересчет концентрации спиновых центров на грамм вещества производили по формуле

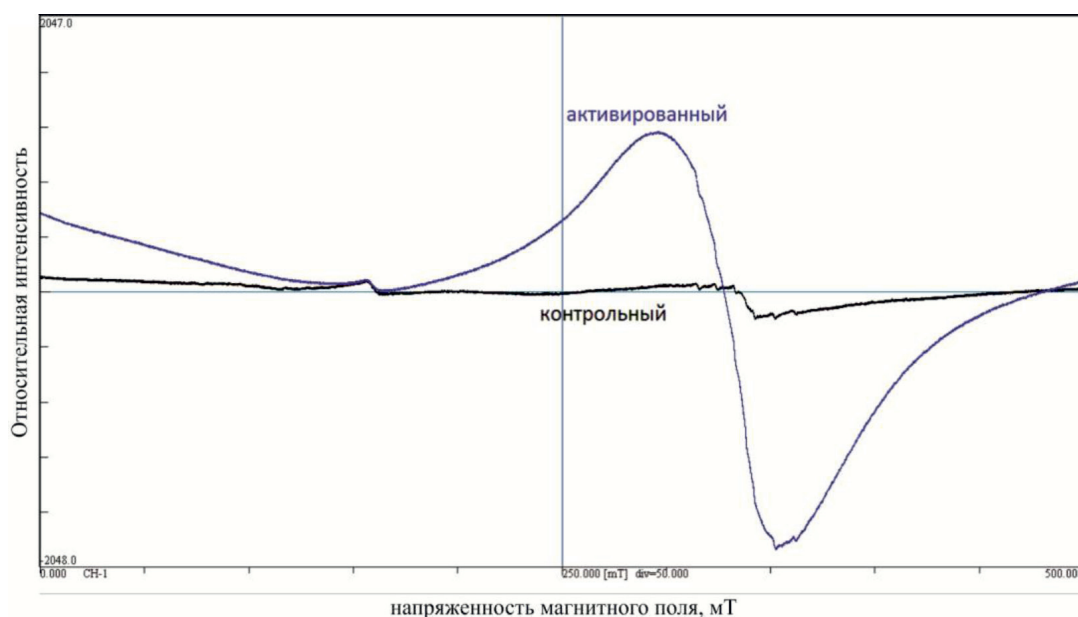
$$C_{\text{сц}} = \frac{C_{\text{сц}}}{\rho},$$

где $C_{\text{сц}}$ – концентрация спиновых центров в образце [спин/г], ρ – насыпная плотность, [г/см³] ($\rho = m/V$, где m – масса образца, [г], V – объем, занимаемый образцом в ампуле, [см³]).

В случае расчета отдельных спиновых центров интегрирование производится только по пику (пикам), относящемуся (относящихся) к одному сорту спиновых центров; для расчета общей концентрации всех спиновых центров в образце интегрирование производится по всему диапазону магнитного поля – от 0 до 500 мТ. В работе использовалось программное обеспечение, поставляемое с прибором.

Для проведения данного анализа применялись кварцевые ампулы с внутренним и внешним диаметром 2 и 5 мм соответственно. Исходные порошкообразные образцы равномерно засыпались в кварцевые ампулы на высоту не менее 6 см (обычно 7–10 см). Достижение такого уровня высоты образца в измерительной ампуле выбрано исходя из размеров волноводного тракта и необходимости обеспечения стопроцентной вероятности перекрытия образцом активной зоны резонатора.

Преимуществом предлагаемого способа определения степени гидратации цемента перед известными является то, что анализируется не одна или несколько линий на спектрограмме, а весь полный ЭСР-спектр исследуемого образца. ЭСР-спектрограмма контрольного и активированного образцов цемента ЦЕМ II / А42,5Б представлена на рисунке.



ЭСР-спектр контрольного и активированного цемента ЦЕМ II / А42,5Б

Результаты проведенных экспериментов до и после термомеханохимической обработки цемента показали, что активность вяжущего возросла на 36%, а степень гидратации – на 33%, в то время как традиционная механохимическая активация при тех же режимах приводит к изменению степени гидратации на 24%.

Таким образом, термомеханохимическое диспергирование представляет собой мощное средство распаривания спинов и их влияния на механизм процессов измельчения частиц цемента с позиций спиновой химии.

Впервые системный подход к изучению рассматриваемой проблемы позволяет не только направленно управлять процессами диспергирования и повышения гидравлической активности цемента, но и выявлять возможные механизмы происходящих процессов. Определение степени гидратации цемента по данным электронно-спектроскопических исследований следует рассматривать, как новый, дополнительный к уже известным, способ изучения гидравлической активности цемента.

Список литературы

1. Шестоперов С.В. Контроль качества бетона [Текст] / С.В. Шестоперов. – М.: Высшая школа, 1981. – 244 с.
2. Волженский А.В. Смешанные цементы повторного помола и бетоны на их основе [Текст] / А.В. Волженский, Л.Н. Попов. – М.: Госстройиздат, 1961. – 107 с.
3. Прокопец В.С. Влияние механоактивированного воздействия на активность вяжущих веществ // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 28–29.
4. Веригин Ю.А. Многократная обработка вяжущих в активаторах-смесителях непрерывного действия [Текст] /

Ю.А. Веригин, В.В. Соколов // Строительные материалы. – 1971. – № 1. – С. 18–19.

5. Кузнецова Т.В. Механоактивация портландцементных сырьевых смесей [Текст] / Т.В. Кузнецова, Л.Я. Сулеменко // Цемент. – 1985. – № 4. – С. 2–21.

6. Молчанов В.И. Активация минералов при измельчении [Текст] / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов. – М.: Недра, 1988. – 208 с.

7. Горленко Н.П. Низкоэнергетическая активация дисперсных систем [Текст]: монография / Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2011. – 264 с.

8. Семенов В.Д. Электрохимически активированная вода в технологии цементных систем [Текст]: монография / В.Д. Семенов, Г.Д. Семенова, А.Н. Павлова. – Томск: Изд-во Том. гос. ун-та систем упр. и радиоэлектроники, 2007. – 251 с.

9. Афанасьев Д.А., Саркисов Ю.С., Абзаев Ю.А. Роль спиновых эффектов в процессах структурообразования цементных систем // Вестник ТГАСУ. – 2014. – № 2. – С. 94–102.

10. Афанасьев Д.А., Цыро Л.В., Саркисов Ю.С. Спиновая химия цементных систем // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 5(6). – С. 247–260.

11. Саркисов Ю.С., Шурыгина Н.А., Щербаченко Л.А. Электрофизические процессы на этапе начального структурообразования вяжущих и цементных систем // Вестник ИРГТУ. – 2012. – № 5(64). – С. 13–16.

12. Шурыгина Н.А. Метод низкочастотной диэлектрической спектроскопии как способ оценки эффективного воздействия на активность цементных систем [Текст] / Н.А. Шурыгина, Ю.С. Саркисов // Всероссийский журнал научных публикаций. – 2012. – № 2 (12). – С. 18–21.

13. Мюнстер А. Химическая термодинамика [Текст] / А. Мюнстер; пер. с нем. Б.П. Агеева. Под ред. Я.И. Герасимова. – М.: Мир, 1971. – 296 с.

14. А. с. 1474548 СССР, МПК G 01N 33/18. Способ определения степени гидратации цемента [Текст] / А.А. Алимов, В.В. Воронин, Н.Н. Астахов, Ю.М. Баженов (СССР). – 4238347/31–33; заявлено 20.03.87; опубл. 23.04.89, Бюл. № 15. – 3 с.

15. Справочник по химии цемента [Текст] / Под ред. Б.В. Волконского, Л.Г. Судакова. – Л.: Стройиздат, 1980. – 223 с.