
ХИМИЯ

УДК 666.97: 691.322

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОМАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ РАСТВОРА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА С-3 НА ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В МЕЛКОЗЕРНИСТОМ БЕТОНЕ

¹Акулова М.В.*, ¹Слизнева Т.Е., ²Соколова Ю.А., ²Соколова А.Г.

¹*Ивановский государственный политехнический университет*

²*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет*

*m_akulova@mail.ru

Изучено влияние механомагнитной активации (ММА) растворов суперпластификатора С-3, используемых для затворения цементного теста, на структуру и свойства цементных композитов. Методом динамического рассеяния света установлено появление наноразмерных частиц дисперсной фазы жидкости затворения. На основании данных термогравиметрического и рентгенофазового анализа найдены изменения структуры цементного камня, установлена роль ММА в структурообразующих процессах, определены основные компоненты структуры цементного камня.

Ключевые слова: цемент, механомагнитная активация, суперпластификатор, метод динамического рассеяния света, термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ.

THE IMPACT OF MECHANOMAGNETIC ACTIVATION OF THE SUPERPLASTICIZER C-3 SOLUTION ON THE PROCESSES OF PHASE FORMATION IN FINE GRAIN CONCRETE

¹Akulova M.V., ¹Slizneva T.E., ²Sokolova Yu.A., ²Sokolova A.G.

¹*Ivanovo State Polytechnic University*

²*National Research Moscow State University of Civil Engineering*

The effect of mechanomagnetic activation (MMA) of superplasticizer C-3 solutions used for cement slurry mixing on the structure and properties of cement composite has been studied. The method of dynamic light scattering revealed the appearance of nanosized particles of the dispersed phase of the mixing fluid. On the basis of data of thermogravimetric and X-ray phase analysis the changes in the structure of cement paste have been found, the role of MMA in structure-forming processes has been established and the main cement paste structure components have been determined.

Keywords: cement, mechanomagnetic activation, superplasticizer, dynamic light scattering method, thermogravimetric analysis, X-ray phase analysis.

Одна из ведущих позиций на рынке строительных материалов принадлежит бетону на основе цемента, что порождает повышенные требования к эксплуатационным характеристикам бетонов и бетонных смесей [1], среди которых важное значение имеет сохранение подвижности смеси и прочностные показатели бетона. Наиболее часто изменение свойств бетонов осуществляется химическими модификаторами [2–4], в частности, пластификаторами бетонных смесей [3]. Однако наилучшие показатели (прочность, удобоукладываемость и т. д.) достигаются при некоторой критической дозировке модификатора, после превышения которой

эффект снижается [5]. Альтернативой может служить увеличение площади контактной поверхности твердых составляющих, а также количество активных реакционно-способных центров, способствующих повышенной степени гидратации активированного цемента, за счет более тонкого помола цемента [6, 7] или активации наполнителей [8]. Однако более дешевый способ управления свойствами бетонов – это жидкофазная активация, заключающаяся во внешнем энергетическом воздействии на воду затворения, содержащую функциональную добавку [9-10]. Часто для активации применяется воздействие на водные системы магнитным полем [11, 12], в том числе производится магнитная обработка растворов суперпластификаторов [13]. В [14] отмечено, что использование магнитной воды для приготовления и твердения бетона повышает его механические свойства и долговечность, а также потребление химических добавок значительно снижается в намагниченном водонасыщенном бетоне.

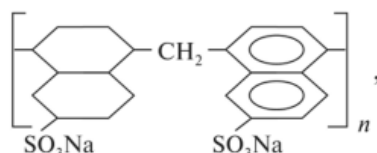
Вероятно, при интенсивном механическом воздействии на жидкую фазу в условиях кавитации происходит деструкция полимера, развиваются массообменные процессы, в результате которых образуются радикалы Н $\cdot$, радикалы органических молекул, и структура раствора меняется [15–19]. К еще более глубокой перестройке водородных связей и конформационным изменениям молекул дисперсной фазы приводит последующее омагничивание механоактивированной жидкости [20, 21].

Таким образом, после механомагнитной активации (ММА) надмолекулярная структура раствора должна измениться в сторону увеличения внутренней энергии. При затворении цементного теста активированным раствором зерна цемента более интенсивно взаимодействуют с активными центрами модификатора, с ионами ОН $^-$, а также подвергаются спонтанным «атакам» квантов энергии, излучаемых при релаксации активированных структур воды.

Для повышения эффективности строительных работ большое значение имеет сохранение подвижности бетонной смеси.

Равномерное распределение волокон полимера в объеме матрицы может быть достигнуто путем предварительной активации жидкости затворения, содержащей добавку, в результате которой ожидается деструкция полимера. В повышении реакционной способности активируемой жидкости, содержащей полимер, не последнюю роль играют магнитное, гидродинамическое и ультразвуковое воздействие [9-14]. Наиболее эффективным можно считать воздействия, при которых имеет место кавитация, обеспечивающая повышение реакционной способности отдельных ансамблей частиц за счет точечного воздействия на них малой внешней энергией активации [22].

Добавка С-3 представляет собой смесь полиметиленаполинафталинсульфонатов натрия (ПНС), строение которых может быть представлено формулой [22]:



Квантово-химические расчеты показали, что при значениях степени поликонденсации $n=5...7$ энергетически выгодным является образование линейных фрагментов, в которых все функциональные группы доступны для взаимодействия с поверхностью цементных частиц. При $n \geq 11$ возрастает вероятность возникновения изогнутых систем, приводящих к образованию скрученной глобулярной структуры молекул. В результате пластифицирующая способность добавки и прочностные показатели бетона снижаются за счет встраивания и закрепления «больших» молекул пластификатора в «межслое» геля [22].

В данной работе изучали влияние ММА воды с органическими добавками на структуру и свойства мелкозернистого бетона. В качестве материалов использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 (ГОСТ 31108-2020), водопроводную воду (ГОСТ Р 51232-98). В качестве заполнителя использовали промытый природный песок и песок из отсевов дробления и их смеси из карьера «Хромцовский» Ивановской области (ГОСТ 8736-2014) с модулем крупности 1,5...2,8 мм. Для модифицирования бетона были выбраны следующие химические добавки: широко применяемый в строительстве суперпластификатор С-3 (ТУ 5870-006-58042865-05), действие которого сводится, в основном, к увеличению и сохранению подвижности бетонной смеси, а также проявляется в повышении прочности бетона и регулировании его структуры.

Для проведения активации использовали кавитационный аппарат роторного типа, на выходе которого располагался постоянный магнит с коэрцитивной силой 140 кА/м для стабилизации фракционного состава дисперсной фазы в обрабатываемой жидкости. Частота вращения ротора активатора составляла 3600 об/мин. Обрабатывали водный раствор суперпластификатора С-3, концентрацию которого меняли в пределах от 0,005 масс. % (0,178 г/л) до 1 масс. % (35,714 г/л), время активации составляло от 1 до 3 мин. После активации определяли показатели относительной интенсивности светорассеяния (I , %), относительного объема

частиц (V , %) и относительного числа частиц (N , %) дисперсной фазы на приборе Zetasizer Nano ZS (Англия). Активированную жидкость использовали для приготовления цементной пасты и бетонной смеси. Общий фазовый анализ проб цементного камня проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием $Cu_{K\alpha}$ излучения (длина волны $\lambda = 1,5417737 \text{ \AA}$). Запись дифракционной картины на диаграммную ленту производилась в диапазоне углов от 0 до 80° .

В табл. 1 приведены физико-механические свойства цементных композиций.

Таблица 1

Физико-механические характеристики цементных композиций

Количество добавки, % массы цемента	Прочность бетона, МПа		Подвижность, %	Сохранение подвижности, %	Сроки схватывания, мин.	
	при сжатии	при изгибе			начало	окончание
0,005+ММА	23	4,8	13,5	70	105	335
1 без MMA	23,5	4,9	14,3	90	115	325
контр.	19		7,8	50	65	430

Сопоставляя данные табл. 1, можно убедиться в значительном повышении функциональности добавок в случае применения механомагнитной активации. Так, повышение прочности бетона при сжатии на 21 % по сравнению с контрольным образцом без добавок было достигнуто при использовании для затворения водопроводной воды с 1 % С-3. Такое же повышение прочности при сжатии наблюдалось при использовании в составе бетона MMA раствора, содержащего С-3 в количестве всего лишь 0,005 % массы цемента.

Использование активированного раствора полиметилпиридинасульфоната натрия в качестве пластифицирующей добавки позволило увеличить подвижность бетонной смеси и прочность бетона при значительном снижении количества вещества добавки в жидкости затворения.

В результате MMA степень дисперсности жидкости затворения претерпела некоторые изменения.

На рис. 1 представлена графическая интерпретация экспериментальных данных, полученных усреднением результатов пяти параллельных замеров, которая свидетельствует, что в результате активации наблюдается протекание дезинтеграции дисперсной фазы с появлением фракций порядка 100 нм. Возможна деструкция полимера (снижение степени полимеризации).

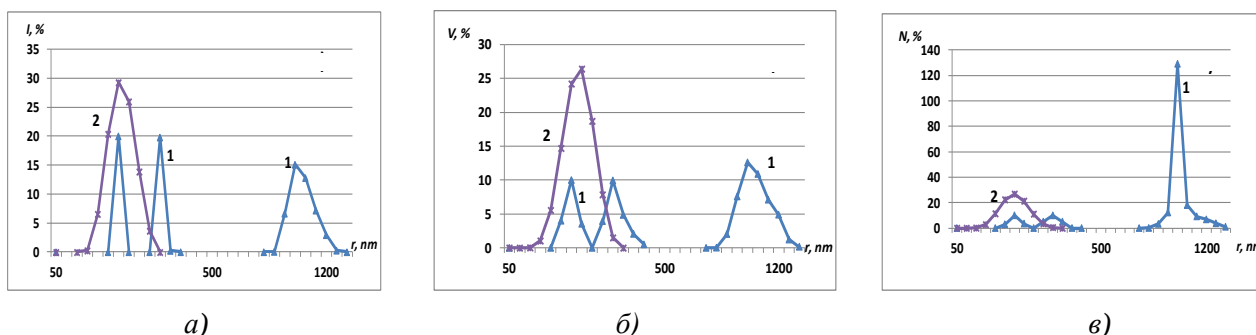


Рис. 1. Распределение по размеру частиц показателей относительной интенсивности светорассеяния (а), относительного объема частиц (б) и относительного числа частиц (в) в исходном (1) и подвергнутом механоактивации (2) растворах С-3

Очевидно, что применение механомагнитной активации растворов полиметилпиридинасульфоната натрия привело к появлению наноразмерных фракций.

С целью изучения механизма действия MMA жидкости затворения на фазовый состав и структуру композита были применены дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА) и рентгенофазовый анализ (РФА) проб цементного камня [23], приготовленного на активированных и не активированных растворах выбранных добавок, взятых в различных количествах. На рис. 2 представлены кривые ДТГ, ДТА и ТГ, полученные при нагревании образцов цементного камня с добавкой С-3 и контрольного образца до температуры 1000°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ на дериватографе Q-1000 фирмы MOM (Венгрия).

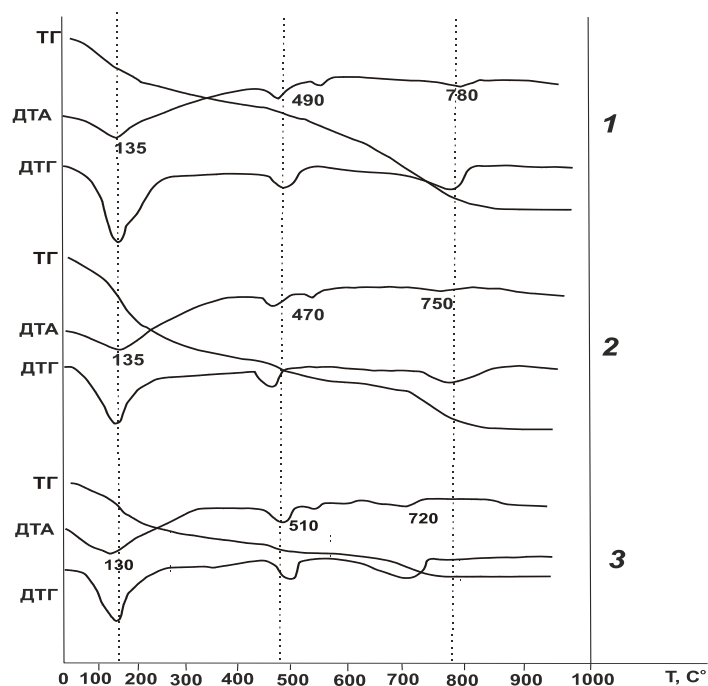


Рис. 2. Сопоставление кривых ДТА, ДТГ и ТГ при нагревании образцов цементного камня: 1 – на ММА водном растворе С-3 (0,005 % массы цемента); 2 – на не активированном водном растворе С-3 (1 % массы цемента); 3 – контрольного (на водопроводной воде)

Все кривые ДТА имели по три характерных эндотермических пика, сопровождающихся потерями массы. Максимум первого эндотермического эффекта относительно контрольного образца у всех составов смещен в сторону более высоких температур, что может быть вызвано большей плотностью образцов, содержащих добавку.

Форма пика второго эндотермического эффекта на кривой ДТГ всех образцов отличается, определяя различную кинетику дегидратации. Сравнительно небольшая глубина пика на линии ДТА у образца № 1 при неглубоком симметричном пике на кривой ДТГ указывает на небольшое количество хорошо закристаллизованного портландита. На кривой ДТГ образца № 2 (на не активированном растворе С-3) левый склон более пологий, следовательно, в цементном камне данного состава мог образоваться портландит, имеющий большой разброс по размеру кристаллов. Образец № 3 имеет наиболее глубокий и острый пик на кривой ДТА, что позволяет предположить аморфное состояние гидроксида кальция.

Кривая ДТГ образца № 3 имеет глубокую впадину в области третьего эндотермического эффекта, характеризующую разрушение CaCO_3 и C-S-H , однако область эффекта сильно смещена влево – от 620 до 760 °С, что указывает на некоторое изменение соотношения между CaCO_3 и C-S-H , либо на изменение состава фазы C-S-H .

В табл. 2 представлены соотношения потери массы образцами цементного камня в ходе дегидратации при высокотемпературном нагреве. Образец цементного камня №1 отличается наименьшей потерей массы. Несколько замедленная потеря влаги при температуре ниже 300 °С указывает на уменьшение размера пор в цементном камне, а также на перекристаллизацию или стабилизацию алюминатных фаз. Нагревание пробы № 3 свыше 600 °С вызывает менее существенные потери веса. Следовательно, в цементном камне образца № 3 кристаллизуется меньшее количество гидросиликатов кальция.

Таблица 2

Потеря массы образцами цементного камня при нагревании

Количество добавки, масс. %	Физически связанная вода	Химически связанная вода	Разложение Ca(OH)_2	Разложение C-S-H и кальцита
0,005 + ММА	6	6	5,5	2,8
1 без ММА	6,5	6,7	6,4	2,2
контр.	8	4,2	6,5	2,1

В цементном камне на растворе С-3, активированном в течение 2 мин, образуется самое большое количество гидросиликатов кальция при наименьшем количестве портландита, что является свидетельством наиболее полной гидратации цемента и хорошего связывания кальция в цементной матрице. Увеличение количества добавки и отсутствие жидкофазной активации способствует замедлению связывания кальция в гидросиликаты, однако не ухудшает структуру порового пространства и не изменяет плотность цементного камня.

Сопоставление дифракционных отражений образцов № 1 (на активированном в течение 120 сек растворе С-3, 0,005 % массы цемента) и № 2 (на не активированном растворе С-3, 1 % массы цемента), представленных на *рис. 3*, позволило установить идентичность состава фаз в обоих образцах. Однако интенсивность рефлексов установленных фаз в некоторых случаях значительно различалась.

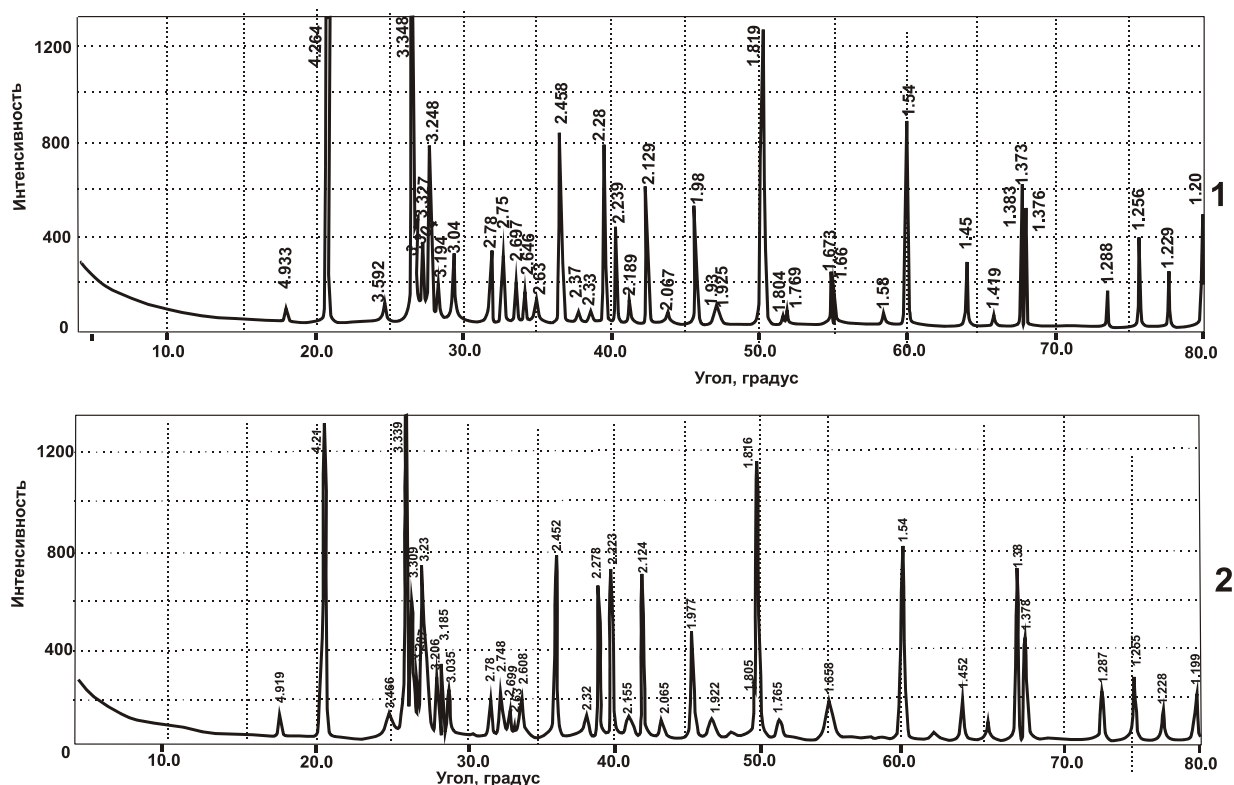


Рис. 3. Дифрактограммы образцов цементного камня:
1 – на ММА растворе С-3 (0,005 % массы цемента);
2 – на не активированном растворе С-3 (1 % массы цемента)

Отражения портландита $d_n = (4,933; 2,63; 1,93; 1,804 \text{ \AA})$ в пробе цементного камня на ММА-растворе суперпластификатора представлены в большем наборе, чем в пробе на не активированном растворе С-3 (1 % от массы цемента), в которой можно выделить только три пика $d_n = (4,91; 2,63; 1,805 \text{ \AA})$. При этом на дифрактограмме образца на активированном растворе рефлекс $4,933 \text{ \AA}$ имеет меньшую интенсивность, а рефлекс $2,63 \text{ \AA}$ большую, чем на дифрактограмме не активированного образца. Из этого следует, что в цементном камне в результате механомагнитной активации образуется большее количество кристаллов портландита, имеющих меньшие размеры, но общее количество портландита, согласно данным термогравиметрического анализа, оказывается меньше, чем в образце на не активированном растворе. Таким образом, можно утверждать, что механомагнитная активация способствует лучшей кристаллизации и равномерному распределению кристаллов по размерам при одновременном снижении размеров кристаллов.

Линии кальцита $d_n = (3,04; 2,283; 1,925 \text{ \AA})$ имеют несколько большую интенсивность на дифрактограмме образца № 1 на ММА-растворе С-3, что также указывает на более высокую степень закристаллизованности данного вещества.

Поскольку некоторые отражения, приписываемые гидросиликатам кальция, накладываются на линии кварца, кальцита или алита, то данную фазу идентифицировали по рефлексам $d_n = (3,59; 3,304; 3,248; 3,19; 2,784; 2,756; 2,697; 2,614; 2,37; 2,32; 2,189; 2,067; 1,804; 1,769; 1,45; 1,419; 1,229 \text{ \AA})$ в образце на ММА-

растворе и по рефлексам $d_n = (4,21; 3,309; 3,287; 3,236; 3,185; 2,781; 2,748; 2,699; 2,6079; 2,32; 2,185; 2,155; 2,065; 1,805; 1,765; 1,45; 1,228 \text{ \AA})$ в образце на не активированном растворе суперпластификатора. В отношении фазы *C-S-H* следует отметить, что интенсивность большинства ее линий в образце № 1 выше, чем в образце № 2. Таким образом, учитывая данные ДТГА, можно констатировать, что механомагнитная активация приводит к образованию в цементном камне большего количества как высокоосновных, так и низкоосновных гидросиликатов кальция.

Линия 1,66 у пробы № 1, относящуюся к моносольфогидроалюминату, имеет несколько большую интенсивность по сравнению с пробой № 2, что может указывать на некоторое повышение скорости гидратации.

Aft-фаза – этtringит – идентифицирована по пикам $d_n = (3,59; 3,193; 2,756; 2,697; 2,61; 2,189; 2,067 \text{ \AA})$. На дифрактограмме образца № 2 отсутствует пик 3,60, а интенсивности остальных пиков сопоставимы с интенсивностями соответствующих пиков дифрактограммы пробы № 1. Данный факт свидетельствует о подавлении роста игольчатых кристаллических образований и недостаточном армирующем действии этtringита в цементном камне образца № 2 за счет блокирующего действия добавки.

Следовательно, на основании проведенного качественного рентгенофазового анализа можно сделать вывод о повышении однородности структуры цементной матрицы за счет лучшего связывания кальция в гидросиликаты кальция в случае использования активированного раствора суперпластификатора для затворения цементного теста.

Таким образом, применение ММА позволяет изменить степень дисперсности твердого компонента добавки, повысить долю нанополимерных волокон, регулируя таким способом межфазное взаимодействие в цементной системе и обеспечивая усиление технологических эффектов добавки.

Библиография

1. Баженов Ю.М. Пути развития строительного материаловедения: новые бетоны // Технологии бетонов. 2012. № 3–4. С. 39–43.
2. Изотов В.С., Ибрагимов Р.А. Влияние некоторых гиперпластификаторов на основные свойства цементных композиций // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 14–17.
3. Батраков В.Г. Модификаторы бетона: новые возможности и перспективы // Строительные материалы. 2006. № 10. С. 4–7.
4. Kitamura M., Kamitani M., Senna M. Rapid hardening of cement by addition of a mechanically activated $\text{Al}(\text{OH})_3\text{--Ca}(\text{OH})_2$ mixture // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. V. 83, N 3. P. 923–927.
5. Бердов, Г.И. Влияние минеральных микронаполнителей на свойства строительных материалов / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, В.Н. Зырянова, Н.И. Никоненко, В.А. Сухаренко // Строительные материалы. 2012. № 9. С. 79–83.
6. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Дондуков В.Г. Цементы и добавки для производства высокопрочных бетонов // Строительные материалы. 2017. № 11. С. 4–10.
7. Dalas F., Pourchet S., Rinaldi D., Nonat A., Sabio S., Mosquet M. Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early $\text{C}_3\text{A--CaSO}_4$ hydration // Cement and Concrete Research. 2015. N 69. P. 113–115
8. Траутвайн А.И., Ядыкина В.В., Гридчин А.М. Повышение реакционной способности наполнителей в результате помола // Строительные материалы. 2010. № 12. С. 82–85.
9. Королев Е.В., Иноземцев А.С. Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов // Строительные материалы. 2012. № 4. С. 76–79.
10. Федосов С.В., Акулова М.В., Слизнева Т.Е. Паходин В.А., Касаткина В.И. Определение технологических параметров механомагнитной активации водных систем с пластифицирующей добавкой // Строительные материалы. 2010. № 3. С. 49–51.
11. Redouane Mghaiouini Elaboration and Physico-Mechanical Characterization of an New Eco-Mortar Composite Based on Magnetized Water and Flay Ash // J. Ecol. Eng. 2020. V. 21, N 4. P. 245–254.

12. Malathy R., Narayanan K., Mayakrishnan P. Performance of prestressed concrete beams using magnetic water for concrete mixing // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2022. V. 36, N 6. Номер статьи 1936383.

13. Song H.W., Zhao S.Y. Effect of Admixtures Treated by Magnetic Field on Concrete // *Advanced Materials Research*. 2011. V. 287–290. P. 934–938.

14. Dharmaraj R., Arunvivek G.K., Karthick A., Mohanavel V., Perumal B., Rajkumar S. Investigation of Mechanical and Durability Properties of Concrete Mixed with Water Exposed to a Magnetic Field // *Advances in Civil Engineering*. 2021. V. 2021, Article ID 2821419. 14 p.

15. Gorlenko N.P., Sarkisov Yu.S., Subbotina N.V. Activation of Structure Formation Processes in Cement Systems by Magnetic Field // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. V. 10, N 1. P. 237–241.

16. Юдаев В.Ф. Гидромеханические процессы в роторных аппаратах с модуляцией проходного сечения потока обрабатываемой среды // *Теоретические основы химической технологии*. 1994. Т. 28, № 6. С. 581–590.

17. Промтов М.А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. М.: Машиностроение-1, 2001. 260 с.

18. Dubrovskaya O.G., Kulagin V.A., Sapoghnikova E.S., Li F.-Ch., Li Q., Zhi- Zheng Y. Mathematical Modeling of Cavitation Processes in Conditioning Industrial Wastewater // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2015. V. 3, N 8. P. 369–376.

19. Wang Z., Ayarza J., Esser-Kahn A.P. Mechanically Initiated, Bulk Free Radical Polymerization // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2019. V. 58, N 35. P. 12023–12026.

20. Akulova M.V., Slizneva T.E., Razgovorov P.B., Sokolova A.G. Fine Grain Concrete on Mixing Water Activated in Cavitation Permanent Magnet-Type Apparatus // *Key Engineering Materials*. 2019. V. 816. P. 279–284.

21. Safronov V.N., Sokolova S.N. Untersuchung des Einflusses einer magnetischen Behandlung auf die Eigenschaften keramischer Materialien // *Keramische zeitschrift*. 2005. N 1. P. 10–13.

22. Юхневский, П.И. Влияние химической природы добавок на свойства бетонов. Минск: БНТУ, 2013. 310 с.

23. Ramachandran V.S., Paroli R.M., Beaudoin J.J., Delgado A.H. Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials. New York: Noyes Publications William Andrew Publishing. 2002. 692 p.