

УДК 620.3

В.В. СТРОКОВА<sup>1</sup>, д-р техн. наук; А.М. АЙЗЕНШТАДТ<sup>2</sup>, д-р хим. наук; М.Н. СИВАЛЬНЕВА<sup>1</sup>, инженер,  
В.А. КОБЗЕВ<sup>1</sup>, инженер, В.В. НЕЛЮБОВА<sup>1</sup>, канд. техн. наук (nelubova@list.ru)

<sup>1</sup> Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46)

<sup>2</sup> Северный (Арктический) Федеральный университет им. М.В. Ломоносова (163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17)

## Оценка активности наноструктурированных вяжущих термодинамическим методом\*

Проанализирован процесс получения наноструктурированного вяжущего (НВ) на основе сырья различного генетического типа. Показано увеличение дисперсности вяжущих независимо от их состава в процессе механоактивации твердой фазы, а также формирование фракции нанодисперсного диапазона. Подтверждена эффективность термодинамического метода оценки энергетического состояния материалов, разработанного учеными САФУ, для прогнозирования формирования активных связей и, как следствие, вяжущих свойств изучаемых веществ. Показано, что кинетика активности в случае силикатного НВ носит волнообразный характер, чередуя экстремумы активности системы в целом. При этом минимум активности совпадает с этапами дозагрузки твердого вещества при помоле, однако отмечается готовность системы к трансформации. В случае алюмосиликатного вяжущего увеличение активности происходит непрерывно и достигает максимума при измельчении в течение 10–11 ч.

**Ключевые слова:** наноструктурированное вяжущее, энергия Гиббса, механоактивация, силикатное, алюмосиликатное.

V.V. STROKOVA<sup>1</sup>, Doctor of Science (Engineering); A.M. AIZENSHTADT<sup>2</sup>, Doctor of Science (Chemistry); M.N. SIVAL'NEVA<sup>1</sup>, Engineer,  
V.A. KOBZEV<sup>1</sup>, Engineer, V.V. NELUBOVA<sup>1</sup>, Candidate of Science (Engineering) (nelubova@list.ru)

<sup>1</sup> Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46, Kostyukov Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

<sup>2</sup> Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov (17, Severnaya Dvina Embankment, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation)

### Activity Evaluation of Nanostructured Binders with Using Thermodynamic Method\*

This paper analyzes the process of obtaining nanostructured binder (NB) on the basis of materials of different genetic types. An increase in dispersion of binders aside from their composition during the process of mechanical activation of the solid phase and the formation of fraction in nanosized range was shown. Effectiveness of the thermodynamic method for estimating the energy state of the materials developed by scientists NArFU to predict the formation of active connections and, as a consequence, the binding properties of the studied materials were confirmed. It was shown that the kinetics of the activity in case of silicate NB has a wavelike nature, alternating extremes of system activity in general. Herein minimum of activity coincides with the reloading of solid phase when grinding, however it is noted that the system is ready for transformation. In the case of the aluminosilicate binder an increase in activity occurs continuously and reaches its maximum during grinding for 10–11 hours.

**Keywords:** nanostructured binder, Gibbs energy, mechanical activation, silicate, aluminosilicate.

Многочисленными исследованиями российских и зарубежных ученых доказана эффективность применения материалов, содержащих в своем составе наноконпоненты различной природы. Наноструктурированные материалы отличаются не только повышенными технико-эксплуатационными свойствами, но и принципиально новыми свойствами, как правило, не характерными для конкретного вида материалов.

Учеными БГТУ им. В.Г. Шухова было разработано наноструктурированное вяжущее (НВ), получаемое по технологии мокрого постадийного помола силикатного (алюмосиликатного) сырья.

Согласно предложенному определению [1] НВ представляет собой вяжущие материалы, содержащие прото- и (или) сингенетические наносистемы, приводящие к формированию эпигенетических наносистем, обеспечивающих прочностные свойства материала в твердом состоянии. Для НВ характерны: полимеризационно-поликонденсационный тип твердения; наличие наноразмерной составляющей; реотехнологические особенности, выраженные в тиксотропном характере течения, переходящем в ньютоновский.

Область применения данного вяжущего распространяется на строительные материалы различного функционального назначения и может использоваться как в качестве основного вяжущего компонента, так и в качестве модификатора. В связи с достаточно широкой сферой потенциального применения НВ формируется потреб-

In numerous research works carried out by Russian as well as foreign scientists was confirmed an application efficiency of materials, involving nanosized components of different origin. Nanostructured materials are not only the materials with improved operational performance, but with fundamentally new characteristics, which are not typical for a special type of material.

Nanostructured binder (NB) was developed by research group of BSTU named after V.G. Shoukhov. Technology of NB is of step-by-step wet milling of silicate (aluminosilicate) materials.

According to a given definition, [1] NB is binder materials, consisting of proto- and (or) synergetic nanosystems, lead to formation of epigenetic systems, which are responsible for strength performance of materials in solid condition. NB characterized by polymerization-condensation curing type; presence of nanosized substance; specific rheotechnological properties, where thixotropic flow transforms to Newtonian flow.

Application field of the binder is expanded to construction materials of different functional area that can be used as a basic binder and as a modifier as well. Taking into account pretty wide sphere of potential application of NB, it is required to develop a variety of new raw materials used in the production. Traditional mineral components for NB production are silicate and aluminosilicates. In recent works [1–3], NB based on quartz sand and perlite was developed.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в форме государственного задания, проект № 979.

\* The research work is accomplished under the financial support from Ministry of Education and Science of Russian Federation in framework of State Assignment № 979.

ность в расширении спектра сырья, применяемого для его производства. Традиционным минеральным сырьем для получения наноструктурированного вяжущего являются силикатные и алюмосиликатные породы. Ранее были получены НВ на основе кварцевого песка и перлита [1–3]. В настоящее время ведется работа по получению НВ на основе гранитного отсева [4], процесс получения которого возможно проводить одностадийно и без использования дополнительных интенсификаторов и стабилизаторов помола, что оказывает влияние на его себестоимость.

Тем не менее, несмотря на достаточную изученность конечных характеристик материала в зависимости от состава сырьевых компонентов и способа его получения, вопрос формирования вяжущих свойств на этапах его производства остается открытым. Эти сведения позволят оптимизировать синтез наноструктурированного вяжущего, что скажется на его экономической и технологической эффективности.

Для изучения механизма формирования вяжущих свойств НВ при использовании силикатного и алюмосиликатного сырья в качестве исходных компонентов в работе использовались кварцевый песок как наиболее изученное и применяемое сырье для получения НВ, а также гранитный отсев в качестве эффективного сырья.

В процессе выполнения экспериментальных работ при помоле отбирались пробы вяжущего через равные промежутки времени – по семь проб через каждые два часа. При этом в случае силикатного НВ первая проба была отобрана через два часа от начала помола. В случае алюмосиликатного НВ отбор первой пробы был смещен на один час, что связано с более высокой начальной прочностью сырья.

При получении НВ изучались гранулометрический состав проб, степень структурообразования и энергетическое состояние вещества. Последнее оценивалось по величине изменения изобарно-изотермического потенциала системы (энергии Гиббса). Данный метод показал свою эффективность как при изучении исходных сырьевых компонентов [5], так и при анализе свойств готовых материалов с применением нетрадиционных сырьевых компонентов [6]. Все исследования проводились с использованием оборудования уникальной лаборатории «Физикохимия поверхности нанодисперсных систем» САФУ им. М.В. Ломоносова, а также Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Для определения гранулометрического состава использовался лазерный анализатор размера частиц Lasentec D600L, позволяющий изучать размерные характеристики частиц в диапазоне от 0,5 мкм до 2,5 мм. Измерение производится в постоянном режиме принудительного перемешивания, что препятствует оседанию частиц и, в свою очередь, повышает достоверность результатов. Прибор распределяет распознанные частицы на восемь фракций, как показано на рис. 1.

Анализ результатов гранулометрического состава НВ двух типов позволяет отметить близкий размерный ряд и характер распределения частиц по фракциям. Отмечено смещение размеров части в область более

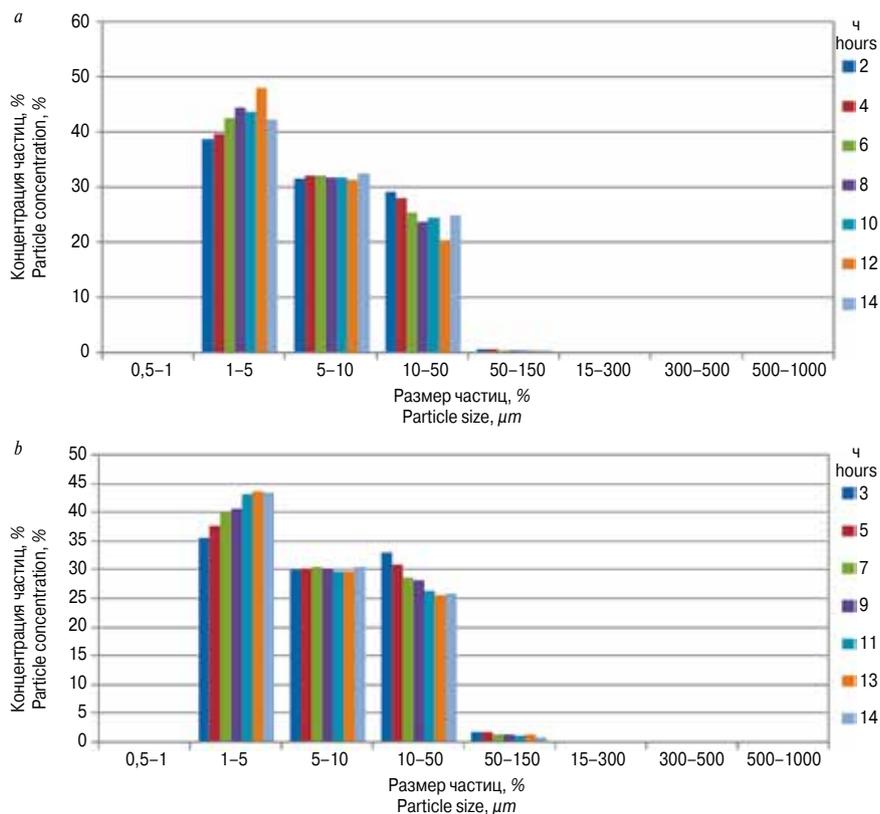


Рис. 1. Распределение по размерам частиц наноструктурированного вяжущего в зависимости от вида сырья и времени отбора пробы: а – песок; б – гранит

Fig. 1. Particle size distribution for NB depending on type of raw components and time of sample taking: a – quartz sand; b – granite stone scattering dust

Currently, the research work on obtaining NB based on granite stone screening dust is in the process [4], the production process of which is possible to perform step-by-step without extra catalysts and stabilizers for milling intensification, that effects on manufacturing cost of NB.

Nevertheless, even with a good knowledge about final characteristics of a material depending on mineral composition of raw materials and production method, the matter of binding properties formation on the stages of its production is still not uncovered. This information can help in optimizing of synthesis of nanostructured binder that will have an impact on economical and technological efficiency.

In order to study mechanism of formation of binding properties for NB with using silicate and aluminosilicates, as initial components in this work was used quartz sand that is well studied and commonly used component for NB production and granite stone scattering dust, which is a new effective raw material.

On the stage of experimental work during milling process it was taken 7 samples of a binder after each two hours. In this case of producing silicate-based NB, the first sample was taken in two hours after starting of milling process. In the case of producing aluminosilicate-based NB, because of high strength of raw material, the first sample was taken in three hours after starting milling process.

When producing of NB was analyzed following parameters: particle size distribution, structurization degree and energy state of the substance. The last parameter was evaluated by changing of Gibbs function. Given method demonstrated its efficiency when studying initial raw materials [5] as well as when analyzing properties of end materials, which composed of non-traditional raw components [6]. All investigations were carried out with using equipment in the lab «Surface physicochemistry of nanodispersed systems» at Northern (Arctic) Federal University (NArFU)

мелких частиц в процессе измельчения. При этом гранулометрический состав гранитного НВ характеризуется более широким диапазоном размеров частиц, а также наличием грубодисперсной составляющей с размерами более 100 мкм. Наличие частиц в диапазоне 0,5–1 мкм во всех пробах не зафиксировано. В связи с этим дисперсионный анализ дополнен исследованиями на приборе DelsaNano C в наноразмерном диапазоне от 0,6 нм до 7 мкм методом фотонно-корреляционной спектроскопии. Для достоверности результатов каждая проба снималась дважды, и представленные значения показали высокую сходимость. Сводные результаты зависимости размера частиц от времени помола представлены на рис. 2.

Результаты подтверждают наличие в НВ обоих видов частиц наноразмерного диапазона. Размеры частиц силикатного НВ находятся в интервале от 550 до 850 нм. Размеры нанодисперсной составляющей гранитного вяжущего лежат в пределах 170–520 нм. Формирование пиков повышения размеров частиц в нанодиапазоне в случае вяжущего на основе песка связано с дозагрузкой твердой фазы в процессе получения НВ, что приводит к их недостаточному измельчению и, как следствие, смещению дисперсности всей системы в область больших размеров частиц. Тем не менее отмечено снижение концентрации частиц в нанодисперсной области в случае конечного продукта (НВ) по сравнению с данными, полученными в начале механоактивации. При этом гранитное НВ характеризуется меньшим размером частиц, что будет способствовать повышению его активности в случае применения его в качестве модифицирующего компонента.

Энергетическое состояние проб и конечных продуктов оценивалось по термодинамическим параметрам. Для этого измерялось значение краевого угла смачивания поверхности на границе раздела фаз, по которому рассчитывалась величина поверхностного натяжения твердой фазы.

Исследования проводились с использованием прибора EASYDROP. Предварительно образцы формовались в металлических шайбах диаметром 10 мм и высушивались до постоянной массы.

Суть методики состоит в следующем. Исследуемый материал в виде уплотненной формы помещается на предметный стол прибора EASYDROP. На образец наносится капля раствора. Далее измеряется краевой угол смачивания в зависимости от вида рабочей жидкости.

Термодинамический подход в определении эффективности осуществляется методом ОБПК (метод Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле), при котором учитываются полярная и дисперсионная составляющие материалов. В основе данной методики лежит дисбаланс межмолекулярных сил, дисперсионная часть поверхностного натяжения складывается из внутренней энергии молекул, составляющих поверхностный слой материала. Этот параметр оказывает влияние на поверхностную энергию материала. Полярная часть поверхностной энергии возникает за счет электростатических сил, источником которых являются полярные группы, образуемые лишившимися части атомов молекулярными структурами и за счет химических связей, формирующих электрически нейтральные диполи. В качестве основной математической зависимости используется следующее уравнение:

$$\frac{\sigma_L(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P} \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}}, \quad (1)$$

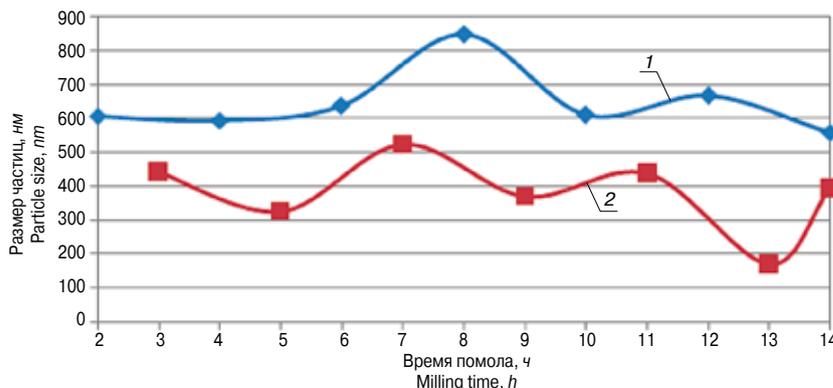


Рис. 2. Зависимость размера частиц НВ на различном сырье от времени помола: 1 – на кварцевом песке; 2 – на граните

Fig. 2. Dependence of particle size of NB with using different types of raw materials on milling time: 1 – on quartz sand; 2 – on granite stone scattering dust

and in the High-Tech Center at BSTU named after V.G. Shoukhov.

For particle size distribution analysis was used laser particle analyzer Lasentec D600L allowing evaluation dimensional characteristics of particles in the range of 0,5 μm to 2,5 mm. Measurement runs in constant regime of forced stirring, that prevents particle sedimentation and in such a way improves data validity. The equipment distributes recognized particles for 8 fractions as it shown on Fig. 1.

Analysis of the data of particle size distribution for NB both types demonstrates similar size range and fractional particle size distribution. It was noted shifting sizes in the range of more fine particles during milling process. At the same time, particle size distribution for NB is characterized by more wide range of particle size as well as by presence of coarse grains with the size of more then 100 μm. Presence particles with size in the range of 0,5–1 μm was not found in all samples. In this regard, one more equipment DelsaNano C was used to run dispersion analysis by photon correlation spectroscopy method to detect particles with size in the range of 0,6 nm to 7 μm. For data validity, each sample was run twice and presented values showed a high repeatability. Summary results particles size vs. milling time dependence presented on Fig. 2.

The obtained results confirm a presence of nanosized particles in NB composition of both studied types. Size particles for silicate-based NB are in the range of 550–850 nm. At the same time, nanosized particles for granite-based binder correspond to the range of 170–520 nm. Appearing of the peaks which indicate shifting in the region with bigger size for quartz sand-based NB related to additional loading of solid phase during milling process. This leads to deficient milling extent and, as a consequence, shifts the dispersity to the region with bigger particle sizes.

Nevertheless, it was noticed a decreasing concentration of particles in nanosized region for the final product (NB) in comparison with the particle size distribution data at the beginning of mechanoactivation process.

It should be noted, that granite-based NB is characterized by smaller particle size that will provide more high chemical activity when using it as a modifying component.

Energy state of samples and final products was evaluated with thermodynamic parameters. For this purpose was measured contact angle on the surface followed by calculation of surface tension of solid phase.

The test was run with using the equipment EASYDROP. For probe preparation, all the samples were casted in metallic pellets with 10 mm in diameter and were dried until constant weight.

The method consists of following stages. Studied material in the form of pellet is placed on a position table of the equipment EASYDROP. After that a drop of solution is placed on

Таблица 1  
Table 1

Рабочие жидкости Working liquids	Поверхностное натяжение $\sigma_L$ , мН/м Surface tension $\sigma_L$ , mN/m	Полярная составляющая поверхностного натяжения $\sigma_L^p$ , мН/м Polar part of surface tension $\sigma_L^p$ , mN/m	Дисперсионная составляющая поверхностного натяжения $\sigma_L^d$ , мН/м Dispersion part of surface tension $\sigma_L^d$ , mN/m
Вода Water	72,8	51	21,8
Этиленгликоль Ethylene glycol	48,8	16	32,8
Декан Decane	23,8	0	23,8
Этанол Ethanol	21,4	2,6	18,8

Таблица 2  
Table 2

Наноструктурированное вяжущее на основе кварцевого песка Quartz sand-based nanostructured binder							
Время, ч Time, h	2	4	6	8	10	12	14
Рабочая жидкость Working liquid							
Вода Water	9,45	12,92	15,5	11,13	9,88	20,2	11,93
Этиленгликоль Ethylene glycol	37,28	34,76	34,65	42,03	34,6	40,33	39,32
Декан Decane	10,6	16,1	12,04	12,5	16,87	11,43	11,83
Этанол Ethanol	17,18	15,98	15,58	16,06	14,57	16,78	16,28
Наноструктурированное вяжущее на основе гранита Granite-based nanostructured binder							
Время, ч Time, h	3	5	7	9	11	13	14
Рабочая жидкость Working liquid							
Вода Water	14,4	26,27	18,27	22,4	13,72	16,47	20,28
Этиленгликоль Ethylene glycol	41,93	46,82	47,13	37,8	51,07	38,08	36,3
Декан Decane	13,57	13,18	13,7	12,12	12,3	12,75	11,2
Этанол Ethanol	17,53	18,20	17,1	18,87	16,53	17,3	18,47

где  $\sigma_L$  – поверхностное натяжение рабочих жидкостей;  $\sigma_L^D$  – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения рабочих жидкостей;  $\sigma_L^P$  – полярная составляющая поверхностного натяжения рабочих жидкостей;  $\sigma_S^D$  – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения исследуемого материала;  $\sigma_S^P$  – полярная составляющая поверхностного натяжения исследуемого материала;  $\theta$  – краевой угол смачивания исследуемого материала.

Функциональная зависимость  $\frac{\sigma_L(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = f\left(\frac{\sigma_L^P}{\sigma_L^D}\right)$

имеет линейный характер. Угловой коэффициент прямой представляет собой полярную часть поверхностного натяжения исследуемого материала, а точка пересечения прямой с вертикальной осью характеризует дисперсионную часть.

Поверхностное натяжение исследуемого материала определяется как сумма дисперсионной и полярной частей:

the surface of the sample and then contact angle value is measured depending on type of working liquid.

Thermodynamic approach in evaluation of efficiency was performed with free surface energy method, where polar and dispersion characteristics of the materials should be considered. The method is based on disbalance of intermolecular forces. Dispersion part of surface tension composed of inner energy of molecules, building up an upper layer of a material.

This parameter effects on surface energy of material. Polar part of surface energy occurs due to electrostatic forces, the source of which is polar groups, formed by molecular structures loosed some portion of atoms and due to chemical bonds, forming electrostatically neutral “dipoles”. As a math model following equation was applied:

$$\frac{\sigma_L(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P} \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}}, \quad (1)$$

Таблица 3  
Table 3

Кварцевый песок Quartz sand		Гранит Granite	
Время помола, ч Milling time, h	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г Specific surface area, m <sup>2</sup> /g	Время помола, ч Milling time, h	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г Specific surface area, m <sup>2</sup> /g
2	7±0,5	3	4,3±0,2
4	8,4±0,5	5	5,3±0,4
6	6,6±0,3	7	7±0,4
8	7,2±0,4	9	7,2±0,3
10	8,1±0,4	11	8,5±0,3
12	6,9±0,4	13	9,2±0,6
14	7,6±0	14	9,5±0,5

$$\sigma_S = \sigma_S^P + \sigma_S^D. \quad (2)$$

Расчет термодинамических параметров исследуемых материалов производится по уравнению:

$$\Delta G_S = \Delta\sigma_S + \sigma_S \ln \frac{S_{удII}}{S_{удI}}. \quad (3)$$

В подобных вяжущих системах наиболее целесообразно применять в качестве рабочих жидкостей гомологические ряды жидкостей. Для исследований исходя из частных значений поверхностного натяжения и различного химического строения молекул были выбраны: вода, этиленгликоль, декан, этанол.

Для расчетов дисперсионных ( $\sigma^D$ ) и поляризационных ( $\sigma^P$ ) составляющих поверхностного натяжения ( $\sigma_S$ ) образцов использовались аналогичные характеристики для смачивающих жидкостей (табл. 1). Измеренные значения краевого угла смачивания  $\theta$  в зависимости от вида наноструктурированного вяжущего и типа рабочей жидкости каждой пробы представлены в табл. 2.

Расчеты, выполненные в соответствии с математическим аппаратом метода, позволили определить значения поверхностного натяжения  $\sigma$  с учетом полярных и дисперсионных составляющих. Стоит отметить, что для всех экспериментов отмечена линейная зависимость между параметрами рабочего уравнения метода ОВРК с высоким значением коэффициента достоверности аппроксимации (0,91–0,93), что подтверждает достоверность математической модели, описывающей экспериментальные результаты.

Далее были определены значения активной удельной поверхности. Исследования выполнялись на приборе серии Sorbi-MS методом БЭТ. Результаты показывают, что НВ на кварцевом песке при различных стадиях помола имеет удельную поверхность 6,6–8,4 м<sup>2</sup>/г и, как и гранулометрический состав, носит колебательный характер (табл. 3). Удельная поверхность гранитного вяжущего, напротив, отличается выраженной возрастающей зависимостью с 4,3 до 9,5 м<sup>2</sup>/г. Это может быть вызвано технологией получения НВ: на кварцевом песке – поэтапная загрузка измельчаемого сырья; на гранитном сырье – одностадийный помол.

Полученные экспериментальные данные (табл. 4) позволили рассчитать величину изменения энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) минерального вяжущего на основе песка.

Полученные результаты показывают, что максимальное положительное значение изменения изобарно-изотермического потенциала имеет система после четырех часов помола. Данный факт может свидетельствовать о наиболее стабильном состоянии вяжущего. В противоположность этому отмечается отрицательное значение  $\Delta G$  для времени 6 и 12 ч, что свидетельствует о

where  $\sigma_L$  – surface tension of working liquids;  $\sigma_L^D$  – dispersion part of surface energy for working liquids;  $\sigma_L^P$  – polar part of surface energy for working liquids;  $\sigma_S^D$  – dispersion part of surface energy for studied material;  $\sigma_S^P$  – polar part of surface energy for studied material;  $\theta$  – contact angle of studied material.

The function  $\frac{\sigma_L(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = f\left(\frac{\sigma_L^P}{\sigma_L^D}\right)$  has linear character.

Angular coefficient of the line is of a polar part of surface tension of studied material, and a cross point the line with a vertical axes characterized a dispersion part.

Surface tension of studied material can be calculated as a sum of dispersion and polar parts:

$$\sigma_S = \sigma_S^P + \sigma_S^D. \quad (2)$$

Calculation of thermodynamic parameters of studied materials performed with the equation:

$$\Delta G_S = \Delta\sigma_S + \sigma_S \ln \frac{S_{\text{specific surface area II}}}{S_{\text{specific surface area I}}}. \quad (3)$$

In similar binder systems it is more reasonable to apply homologous series of liquids as working liquids.

Taking into account of data points of surface tension and different chemical structure of molecules, for the experiment was chosen a few liquids: water, ethylene glycol, decane, and ethanol.

For calculation of dispersion ( $\sigma^D$ ) and polar ( $\sigma^P$ ) parts of surface tension ( $\sigma_S$ ) for samples was used the same characteristics of wetting liquids (Table 1). Contact angle depending on type of NB and type of working liquid of each sample are shown in Table 2.

The calculations made in compliance with math apparatus of the method allowed evaluation of surface tension  $\sigma$  including polar and dispersion parts. It is necessary to noted, that for all run experiments was observed a linear dependence between the parameters of the working equation of free surface energy with high validity coefficient of approximation (0,91–0,93), that confirms an accuracy of the applied math model, describing experimental results.

After that the values of active specific surface area were determined by Sorbi-MS machine, using BET method.

The experiment data (Table 3) demonstrate, the quartz sand-based NB with different milling time has specific surface area in the range of 6,6–8,4 м<sup>2</sup>/g and have wave-like dependence (similarly like data of particle size distribution for this system).

By contrast, specific surface area for granite binder grows in interval 4,3–9,5 м<sup>2</sup>/g. It can be associated with following NB production technology: quartz sand → step-by-step loading of milled raw material (granite) → single-stage milling

Таблица 4  
Table 4

Время помола, ч Milling time, h	$\sigma_s \cdot 10^3$ , Н/м $\sigma_s \cdot 10^3$ , N/m	$\sigma_s^p \cdot 10^3$ , Н/м $\sigma_s^p \cdot 10^3$ , N/m	$\sigma_s^d \cdot 10^3$ , Н/м $\sigma_s^d \cdot 10^3$ , N/m	$\Delta G \cdot 10^3$ , Дж $\Delta G \cdot 10^3$ , J
2	66,79	55,5	11,29	0
4	66,42	55,06	11,36	11,74
6	65,58	53,88	11,7	-5,07
8	65,87	54,91	10,96	0,94
10	67,09	55,8	11,29	10,09
12	63,11	51,55	11,56	-4,59
14	66,07	54,91	11,16	4,71

Таблица 5  
Table 5

Время помола, ч Milling time, h	$\sigma_s \cdot 10^3$ , Н/м $\sigma_s \cdot 10^3$ , N/m	$\sigma_s^p \cdot 10^3$ , Н/м $\sigma_s^p \cdot 10^3$ , N/m	$\sigma_s^d \cdot 10^3$ , Н/м $\sigma_s^d \cdot 10^3$ , N/m	$\Delta G \cdot 10^3$ , Дж $\Delta G \cdot 10^3$ , J
3	65,19	54,17	11,02	0
5	59,8	48,44	11,36	7,11
7	63,24	52,42	10,82	28,87
9	62,6	50,84	11,76	29,68
11	64,32	54,02	10,3	42,96
13	64,65	53,29	11,36	48,63
14	63,6	51,84	11,76	48,82

повышенной склонности системы к самопроизвольным трансформационным процессам.

Значение изобарно-изотермического потенциала проб гранитного вяжущего имеет положительное значение, которое с повышением времени помола растет (табл. 5). Это свидетельствует о наличии стабильно неизменяемой системы, характеризующейся устойчивым равновесным состоянием.

Анализ полученных данных свидетельствует о существенной механоактивации исходных сырьевых компонентов в процессе их измельчения. Так, изменение активности в случае кремнеземистого сырья носит волнообразный характер, т. е. чередование повышения и снижения активности. Максимальные значения изменения энергии Гиббса свидетельствуют о стабилизации системы (завершении процессов механоактивационного воздействия) наряду с усилением вяжущих свойств. Минимумы энергии Гиббса совпадают с этапами дозагрузки сырьевого материала в процессе получения вяжущего и приводят к формированию условий для его трансформации и, как следствие, дальнейшему повышению активности системы в целом за счет измельчения твердого вещества.

В случае алюмосиликатного наноструктурированного вяжущего формирование активных связей на поверхности вещества происходит практически на протяжении всего помола и достигает максимума в результате механоактивации в течение 10–11 ч. Дальнейшее измельчение материала приводит к уменьшению размеров частиц твердой фазы и смещению их в область ультрадисперсных частиц, однако влияния на активность системы в целом данные процессы не оказывают.

Исследования позволили установить применимость термодинамической модели для минеральных вяжущих систем на основе различных сырьевых компонентов. Определение и оценка энергетического состояния полидисперсных и полиминеральных вяжущих систем позволяют найти необходимую переходную стадию процесса помола, при которой материал уже достиг высокого значения активности и дальнейшее механическое воздействие нецелесообразно. В результате стало возможным оптимизировать технологический процесс получения

The obtained experimental data (Table 4) allow calculation of Gibbs energy parameter changing ( $\Delta G$ ) for the sand-based mineral binder.

The obtained results (Table 4) show the maximum positive value of Gibbs thermodynamic potential changing for the system after 4-hours milling. That can be related to more stable state of the binder. On the other hands, for the system after 4- and 6-hours milling  $\Delta G$  value is negative, which demonstrates higher liability of system to self-transformation processes.

Value of Gibbs thermodynamic potential for granite-based NB samples is positive that grows at increasing of milling time (Table 5). That shows stability of the system, characterized with stable equilibrium.

Analysis of data shows significant mechanoactivation of initial raw materials during milling process. For example, reactivity changing for quartz-bearing raw has wave-like character i.e. interchanging of increasing and reducing of reactivity is observed. Maximum changing of Gibbs energy parameter associated with the system stability (finish of mechanoactivation process) along with improvements of binding properties. Minimum values of Gibbs energy parameter are be in phase on the stages of additional loading of raw material when the binder production and lead to formation of required terms for its transformation and subsequent increasing in system chemical activity due to milling of solid substance.

In the case of aluminosilicate NB, the formation of active bonds on substance surface takes place almost during all milling process and achieves the maximum value after 10–11 hours of milling. Further milling process leads to reducing of particle size of solids and their replacement to ultrafine size area. However, this process not effects significantly on chemical activity of the system.

The investigations allowed to approve an adaptability of thermodynamic model for mineral binders different based on different raw components. Calculation and assessment of energy state of polydispersed and polymineral binders allows finding an appropriate transformation stage of milling process, when the material already reached high chemical activity extent, when further mechanoactivation is not reasonable.

In the result of the experiment was confirmed that is possible to optimize technological process of free-cement min-

бесцементных минеральных вяжущих систем на примере наноструктурированного вяжущего силикатного (на основе кварцевого песка) и алюмосиликатного (на основе гранита) составов, выявив наиболее эффективные временные пики. Это позволяет снизить энергоемкость производства вяжущего и соответственно композиционных материалов на его основе. Доказана эффективность термодинамического подхода для оценки энергетического состояния вещества при получении НВ. Это позволит разработать экспресс-методику оценки качества сырья для получения вяжущего, а также заранее спрогнозировать длительность и энергоэффективность механоактивационных процессов получения наноструктурированного вяжущего на основе конкретного вида сырья.

#### Список литературы

1. Мирошников Е.В., Строкова В.В., Череватова А.В., Павленко Н.В. Наноструктурированное перлитовое вяжущее и пенобетон на его основе // *Строительные материалы*. 2010. № 9. С. 105–106.
2. Череватова А.В., Павленко Н.В. Пенобетон на основе наноструктурированного вяжущего // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2009. № 3. С. 115–119.
3. Павленко Н.В., Капуста М.Н., Мирошников Е.В. Особенности армирования ячеистых бетонов неавтоклавно твердения на основе наноструктурированного вяжущего // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2013. № 1. С. 33–36.
4. Жерновский И.В., Осадчая М.С., Череватова А.В., Строкова В.В. Алюмосиликатное наноструктурированное вяжущее на основе гранитного сырья // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 38–41.
5. Тутыгин А.С., Айзенштадт А.М., Лесовик В.С., Фролова М.А. Проектирование состава строительных композитов с учетом термодинамической совместимости высокодисперсных систем горных пород // *Строительные материалы*. 2013. № 3. С. 74–76.
6. Войтович Е.В., Айзенштадт А.М. Проектирование составов композиционного гипсового вяжущего с применением наноструктурированного кремнеземного компонента (термодинамический аспект) // *Промышленное и гражданское строительство*. 2014. № 5. С. 16–20.

eral binders production through the example of silicate NB production with using quartz sand and aluminosilicate NB with using granite stone scattering dust, knowing the most effective time peaks. This allows decreasing of energy demand in binder production and composite materials on its base.

The efficiency of thermodynamic approach for assessment of energy state of substance when NB production was declared. This provides the opportunity to develop express method to evaluate quality of raw materials for the binder production and forecast durability and energy efficiency of mechanoactivation, when nanostructured binders production with using a certain type of raw components.

#### References

1. Miroshnikov E.V., Strokov V.V., Cherevatova A.V., Pavlenko N.V. A nanostructured perlite binder and foam concrete on its base. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 9, pp. 105–106. (In Russian).
2. Cherevatova A.V., Pavlenko N.V. Foam-concrete on the basis of nanostructured binder. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2009. No. 3, pp. 115–119. (In Russian).
3. Pavlenko N.V., Kapusta M.N., Miroshnikov E.V. Features of reinforcement of non-autoclave curing cellular concretes based on nanostructured binder. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2013. No. 1, pp. 33–36. (In Russian).
4. Zhernovskii I.V., Osadchaya M.S., Cherevatova A.V., Strokov V.V. Aluminum-silicate nano-structured binder on the basis of granite raw materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2. pp. 38–41. (In Russian).
5. Tutygin A.S., Aizenshtadt A.M., Lesovik V.S., Frolova M.A. Design of compositions of building composites with due regard for thermodynamic compatibility of fine grained systems of rocks. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 3, pp. 74–76. (In Russian).
6. Voitovich E.V., Aizenshtadt A.M. Designing of composite gypsum binder compositions using nanostructured silica component (thermodynamic aspect). *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. No. 5. 2014, pp. 16–20. (In Russian).



19. ibausil  
16–18.09.2015  
Weimar

г. Веймар (Германия)

Институт строительных материалов им. Ф.А. Фингера (FIB)  
университета Bauhaus-Universität г. Веймар (Германия)  
организует 19-й Международный конгресс по строительным материалам

# IBAUSIL

16–18 сентября 2015 г.

Международный конгресс по строительным материалам IBAUSIL проводится в г. Веймаре с 1964 г. и за это время стал авторитетным форумом для научного обмена между исследователями университетов и промышленных предприятий с востока и запада.

#### Основные темы конгресса

- Неорганические вяжущие вещества;
- Стеновые строительные материалы / содержание
- Бетоны и долговечность бетонов;
- сооружений / переработка материалов.

Официальные языки конференции – немецкий, английский

Подробности Вы найдете на сайте: [www.ibausil.de](http://www.ibausil.de)

[www.ibausil.de](http://www.ibausil.de)

[www.ibausil.de](http://www.ibausil.de)

[www.ibausil.de](http://www.ibausil.de)

[www.ibausil.de](http://www.ibausil.de)