

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2023-9-1-67-77

Шошин Е.А., Бабаджанян А.А., Гливенко И.А., Ковалев Д.А.Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.***E-mail: shoshin234@mail.ru*

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИЛИКАТ-КАЛЬЦИЕВОЙ ДИСПЕРСИИ

Аннотация. Механохимический синтез модифицированных сахарозой гидросиликатов кальция как прекурсоров силикат-кальциевых дисперсий – полифункциональных добавок для цементных систем, осуществлялся на вибромельнице тонкого помола ВМ-20. Исследовано влияние длительности механохимического синтеза модифицированных гидросиликатов на фазовый состав силикат-кальциевой дисперсии, морфо-структурные характеристики частиц наноструктурированного ксерогеля силикатов кальция, а также на относительную вязкость реакционной массы механохимического синтеза. Обнаружено, что вязкость реакционной массы механохимического синтеза в ходе синтеза меняется немономонно: в первые 2 ч механохимического синтеза вязкость снижается, в дальнейшем вязкость смеси незначительно повышается, реакционная масса сохраняет высокую текучесть на протяжении всего процесса синтеза; присутствие сырьевых минеральных материалов в реакционной массе продолжает фиксироваться на протяжении всего синтеза (вплоть до 7 часов); процессы перекристаллизации синтезируемых слабоакристаллизованных фаз активизируются после 6 ч помола.

Объем синтезируемого ксерогеля оценивался по величине удельной поверхности силикат-кальциевой дисперсии. Обнаружено, что процессы перекристаллизации синтезируемых в ходе механохимического синтеза слабоакристаллизованных фаз не влияют на объем ксерогеля в составе силикат-кальциевой дисперсии, удельная поверхность силикат-кальциевой дисперсии увеличивается пропорционально длительности механохимического синтеза модифицированных гидросиликатов кальция. Длительность механохимического синтеза не влияет на морфо-структурные характеристики коагуляционных частиц ксерогеля.

Ключевые слова: модифицированные гидросиликаты кальция, механохимический синтез, силикат-кальциевая дисперсия, наноструктурированный ксерогель, морфо-структурные характеристики

Введение. Силикатные наполнители различной дисперсности находят в строительной отрасли широкое применение в качестве регуляторов реологии [1], кинетики структурообразования минерального камня [2-4], прочностных и технологических параметров бетонов [5-8]. Однако особый интерес сегодня представляют наноразмерные гидросиликаты, основным преимуществом которых является высокое сродство наногидросиликатов цементному гелю, что исключает побочные эффекты модифицирования, такие как селективное ускорение гидратации отдельных клинкерных фаз, искажение фазового состава камня, негативные изменения прочностных характеристик камня, снижение его долговечности [9, 10].

Получение наноразмерных гидросиликатов возможно несколькими методами: гидротермальным, механохимическим [11, 12], золь-гель методом [13-15], а также осаждением из растворов [16, 17]. Среди указанных методов выделяется механохимический синтез наносиликатов, позволяющий применять дешевое сырье [18] и

легко регулировать Ca/Si-отношение получаемых фаз [12].

В развитие последнего направления был предложен комбинированный метод синтеза полифункциональной минеральной добавки – силикат-кальциевой дисперсии (СКД), включающий последовательные этапы механохимического синтеза модифицированных сахарозой гидросиликатов кальция (МГСК) с последующей их термической обработкой, сопровождающейся самодиспергированием МГСК и образованием СКД [18]. Функции помола заключаются в удалении адсорбционных оболочек углевода, которые эффективно ингибируют процессы гидратации минерального сырья, в частности, цемента механическим блокированием поверхности [19]. Адсорбция является равновесным процессом, таким образом, гидратация клинкерных минералов в присутствии углеводов проходит только в процессе помола. Последнее является дополнительным инструментом управления свойствами СКД, позволяя получать продукты с заданным остаточным содержанием вяжущего в своем составе. Таким образом, свойства СКД определяются, с

одной стороны, условиями механохимического синтеза, а с другой – параметрами термической обработки полученных в ходе механохимического синтеза МГСК.

Получаемая СКД представляет собой полимодальный силикатный порошок, в состав которого входят агрегированные субмикрометрические частицы ксерогеля. Частицы ксерогеля представляют собой рыхлые агрегаты слабосвязанных между собой наночастиц гидросиликатов кальция. Под действием механического перемешивания частицы ксерогеля разрушаются, а высвобождающиеся наночастицы гидросиликатов распределяются по поверхности частиц вяжущего [20]. Такая морфология высокодисперсной части СКД позволяет, с одной стороны, решить вопрос гомогенизации нанофазы в объеме цементной композиции, а с другой – достичь комплексного эффекта от применения СКД в виде выраженных водоудерживающего, пластифицирующего эффектов, а также эффектов ускорения схватывания и твердения цементных композиций без снижения их прочности [20].

Ранее проведенное исследование показало, что в процесс термолиза вступают только МГСК, при этом наблюдается их самопроизвольная фрагментация (самодиспергирование) с образованием изолированных наночастиц гидросиликатов кальция и их агрегатов – субмикронных частиц ксерогеля [20]. Таким образом, содержание частиц ксерогеля в составе СКД является функцией длительности механохимического синтеза, в ходе которого образуются частицы МГСК.

Механохимический синтез в предыдущем исследовании [18] осуществлялся на мельницах планетарного типа с регулируемой интенсивностью и при относительно малой длительности помола (не более 1,5 ч). Вибрационные мельницы инерционного типа широко используются в промышленности как для сухого, так и мокрого помола. Таким образом, вибромельницы являются агрегатами, адаптированными для проведения механохимического синтеза МГСК, который для своего осуществления требует присутствия водных растворов углеводов. Учитывая, что используемое сырье изначально представляет собой тонкомолотый материал, выбор был сделан в пользу мельничного агрегата тонкого помола. При этом следует учитывать, что используемая в настоящем исследовании вибромельница работает в стационарном режиме, следовательно, глубина механохимического синтеза может регулироваться только длительностью помола.

В ходе помола водо-цементной суспензии водная фаза насыщается $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и водорастворимым кремнеземом, активизируется зародышеобразование гидросиликатных фаз, что приводит

к накоплению в системе тонкодисперсных фаз, активно удерживающих воду. Таким образом, изменение вязкости реакционной массы механохимического синтеза требует особого внимания, т.к. вязкость определяет не только трудоемкость процессов разгрузки мельничного агрегата, но и эффективность процессов помола, а, следовательно, процессов синтеза. Кроме того, авторы [21] обнаружили, что формирование зародышей гидросиликатных фаз в водном растворе осуществляется по схеме неклассической нуклеации минеральных фаз [22]. При этом длительность существования так называемых «предшественников» (наноразмерных неструктурированных капель образующейся новой фазы, в объеме которых формируется кристаллический зародыш новой минеральной фазы) сильно увеличивается в присутствии органических веществ, в частности, пластификаторов поликарбоксилатного типа. Учитывая, что сахара также значительно увеличивает время существования «предшественников» новой фазы [20], в ходе механохимического синтеза в жидкой фазе будет наблюдаться концентрирование «предшественников» модифицированных гидросиликатов, что также может повлиять на вязкость реакционной массы.

Таким образом, осуществление длительного механохимического синтеза в вибромельнице тонкого помола имеет целью, с одной стороны, оценить влияние меняющейся реологии помольной смеси на эффективность процессов помола, а с другой – исследовать влияние длительности механохимического синтеза на удельную поверхность и структурно-морфологические свойства синтезируемой СКД с учетом возможного развития побочных процессов при длительности помола более 1,5 ч.

Материалы и методы. Кремнеземсодержащим сырьем для механохимического синтеза гидросиликатов был использован цемент ЦЕМ II /А-Ш 42,5(Н) (ЦЕМРОС АО «Михайловцемент», ГОСТ 31108-2020), содержащий добавку шлака до 20 %. Модифицирующим агентом служила сахароза (ГОСТ 5833-75). Содержание сахарозы во всех опытах было постоянным и составляло 3 % от массы цемента.

Силикат-кальциевая дисперсия была получена по разработанной схеме [18] совместным помолом (механохимический синтез) цемента и раствора модифицирующего углевода при $V/T=2$ с последующим термолизом полученных модифицированных гидросиликатов кальция. Длительность механохимического синтеза МГСК варьировалась от 2ч до 7ч с интервалом 1 час. Помол осуществлялся на вибрационной мельнице тонкого размолу РУМАШ «МВ-20» (производство ГК "Экостройматериалы") (таблица 1).

Таблица 1
Технические характеристики
вибромельницы «МВ-20»

Объём помольной камеры, литров	20
Производительность, кг/час	25
Мощность двигателя, кВт/обороты в мин	2.2/1500
Масса мельницы, кг	70
Масса стальных мелющих тел, кг	80
Степень заполнения объема мельницы суспензией	0,5

По окончании механохимического синтеза суспензия МГСК подвергалась изотермической выдержке (созреванию) при комнатной температуре в течение 12 ч, в ходе которой наблюдалось структурирование суспензии и полная потеря ею текучести. Твердую фазу суспензии МГСК отделяли путем фильтрации при пониженном давлении до остаточной влажности 45–50 %.

Термолиз МГСК осуществлялся в вакуумном сушильном шкафу при температуре 125–130 °С и остаточном давлении 15 кПа.

Морфология частиц СКД определялась по стандартной методике с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120,

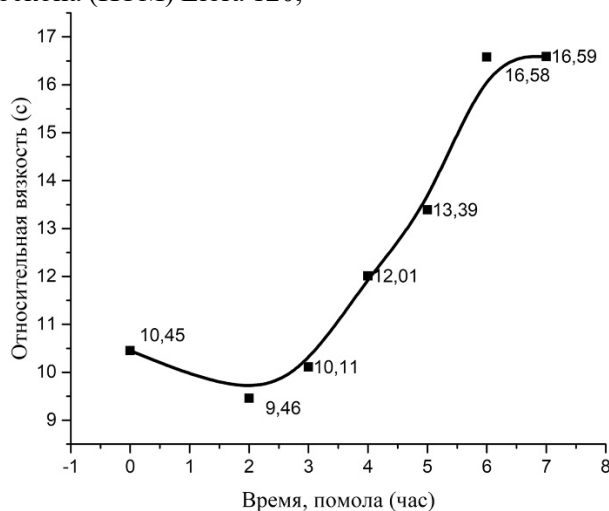


Рис. 1. Изменение относительной вязкости суспензии МГСК

«Провал» на кривой относительной вязкости, наблюдаемый в первые часы механохимического синтеза (рис. 1) связан со способностью сахарозы к образованию на силикатных поверхностях мультимолекулярных адсорбционных оболочек [19]. Указанные мультимолекулярные адсорбционные слои, по сведениям [19], характеризуются аномально высокой толщиной (~ 7 нм, для глюкозы, например, этот параметр не превышает 1 нм), что приводит к увеличению эффективного радиуса коллоидных частиц суспензии. Во время механохимического синтеза сахарозы из состава адсорбционных слоев вовлекается в межслоевые пространства образующихся гидросиликатных фаз [20], адсорбционные мультимолекулярные слои сахарозы разрушаются, что

Carl Zeiss, снабженного приставкой для регистрации EELS-спектров (ЦКП «Симбиоз» ИБФРМ РАН, г. Саратов).

Удельная поверхность порошковых материалов определялась методом БЭТ на приборе Nova 2000E Surface Area and Pore Size Analyzer. (Quantachrome instruments, USA) (СГТУ им. Ю.А. Гагарина, Саратов).

Определение фазового состава минеральных образцов проводилось с помощью рентгеновского дифрактометра ARLX'tra (медный анод $\lambda_{Cu\ K\alpha\ 1} = 1.541\ \text{\AA}$). Фазовый анализ проводился с использованием баз данных JCPDF-International Centre for Diffraction Data PC PDF WIN, 1997 (СГТУ им. Ю.А. Гагарина, Саратов).

Относительная вязкость суспензии механохимического синтеза определялась с помощью вискозиметра ВЗ-4 согласно ГОСТ 9070-75. Средняя величина относительной вязкости определялась по результатам 3-х измерений.

Основная часть. В результате механохимического синтеза была получена серия суспензий МГСК относительная вязкость каждой из которых определялась по ВЗ-4 (рис. 1)

приводит к снижению эффективного радиуса коллоидных частиц суспензии и понижению относительной вязкости. Дальнейший рост относительной вязкости суспензии связан с увеличением содержания высокодисперсных фракций. В то же время, после 6 ч помола вязкость реакционной массы стабилизируется, что может расцениваться как признак окончания синтеза.

Полученные термолизом из соответствующих МГСК силикат-кальциевые дисперсии содержат в своем составе частицы ксерогеля, морфология которых по мере развития механохимического синтеза не меняется: во всех случаях частицы ксерогеля представляют собой рыхлые продукты коагуляции «первичных» наночастиц гидросиликатов (рис. 2).

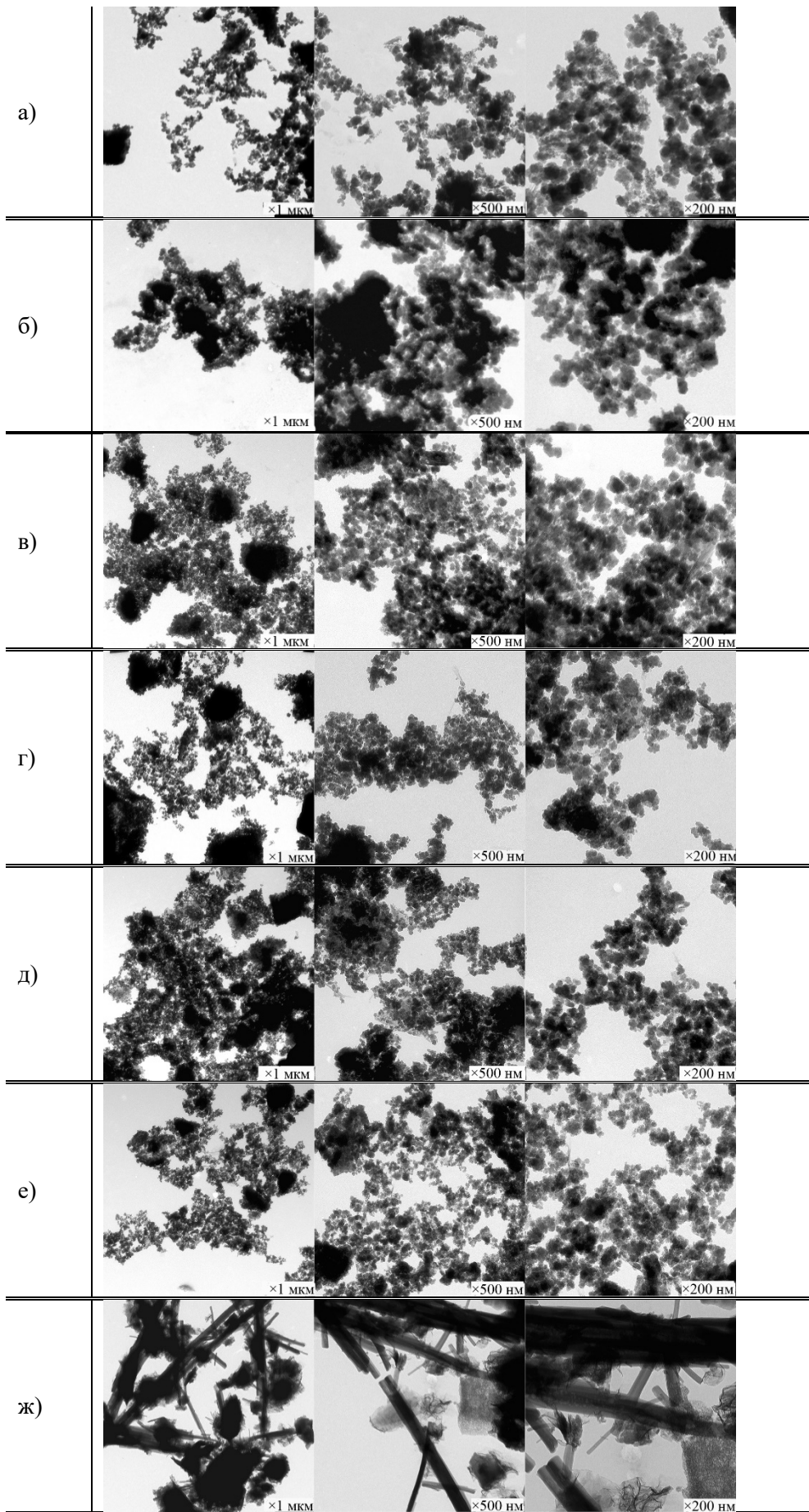
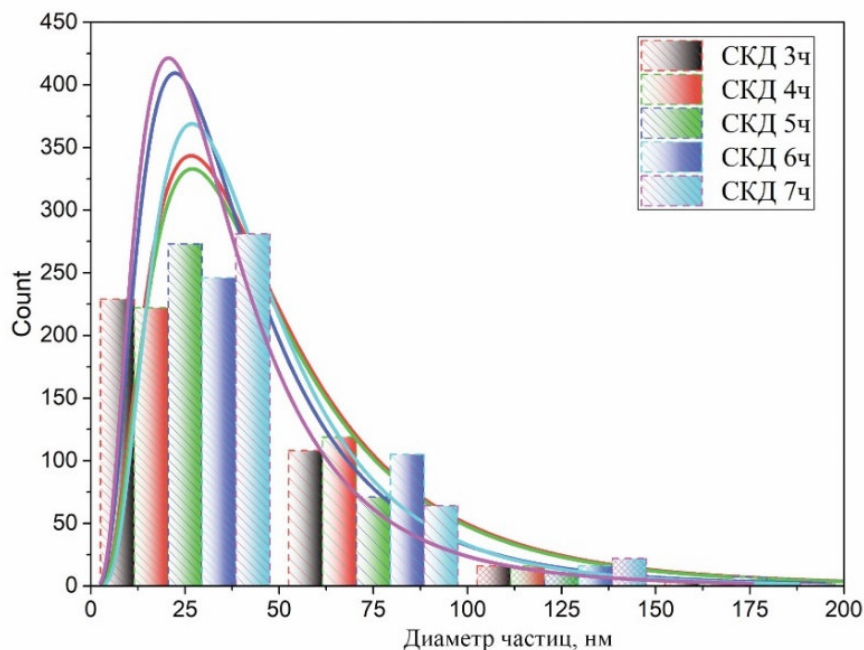


Рис. 2. Морфология частиц ксерогеля в составе СКД:
а) СКД 1,5 часа помола; б) СКД 3 ч помола; в) СКД 4 ч помола; г) СКД 5 ч помола; д) СКД 6 ч помола;
е) СКД 7 ч помола. Морфология частиц МГСК – ж)

Визуальная оценка размерных характеристик «первичных» наночастиц гидросиликатов, составляющих частицы ксерогеля показала, что длительность механохимического синтеза оказывает на них «выравнивающее» действие: существенно (почти вдвое) сокращается стандартное отклонение, при этом средний диаметр частиц, медиана и максимальный размер наблюдаемых частиц смещаются в сторону меньших (более чем на 20 %) величин (рис. 3). Обращает на себя вни-

мание, что наиболее резкое (почти 13 %) снижение величины среднего диаметра частиц происходит после 6 ч механохимического синтеза, когда изменения относительной вязкости суспензии МГСК почти отсутствуют (рис. 1) и активируются процессы перекристаллизации слабо-закристаллизованных фаз (о чем будет сказано ниже). Однако говорить об однозначной взаимосвязи указанных процессов на данном этапе исследований нельзя.



Образец, длительность м/х синтеза	Число измерений	Средний диаметр, нм	Стандартное отклонение	min, нм	Медиана, нм	max, нм
СКД, 3ч	369	54,42	55,96	7,2	39,6	576
СКД, 4ч	369	53,35	48,76	7,2	42,2	468
СКД, 5ч	369	44,82	42,10	7,2	32,4	351
СКД, 6ч	369	45,61	27,71	7,2	37,6	158
СКД, 7ч	369	39,44	28,02	7,2	32,4	162

Рис. 3. Распределение по размеру наночастиц в составе частиц ксерогеля

Изменение удельной поверхности (по БЭТ) образцов СКД находится в прямой зависимости

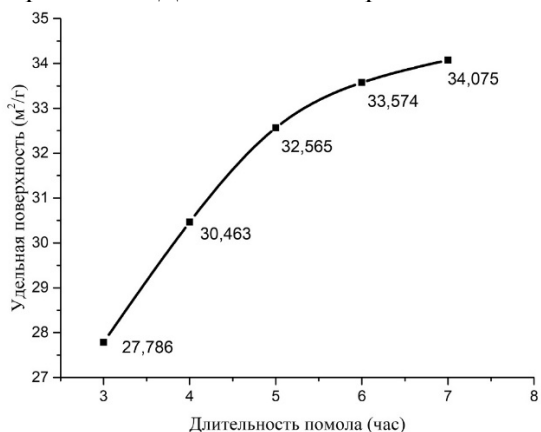


Рис. 4. Изменение удельной поверхности СКД (БЭТ) в зависимости от длительности механохимического синтеза МГСК

от длительности механохимического синтеза МГСК (рис. 4).

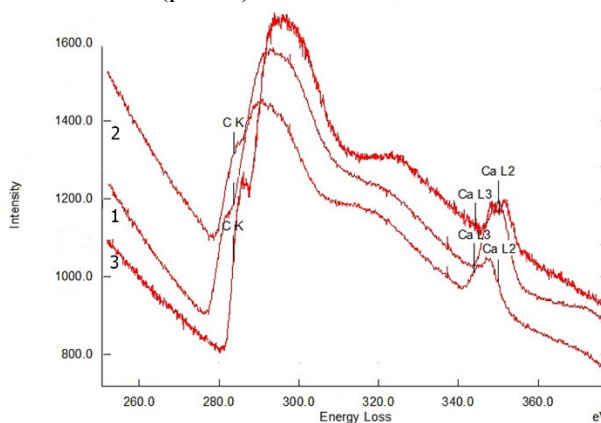


Рис. 5. EELS-спектры частиц ксерогеля СКД, для различной длительности механохимического синтеза: 1 – 3 часа; 2 – 5 часов; 3 – 7 часов

На кривых поглощения возбужденных состояний углерода (участок спектра 280–320 эВ, рис. 5) выделяются две полосы поглощения: полоса поглощения возбужденного Sp^* – состояния углерода (285–290 эВ), наиболее ярко проявляющаяся в графите, и полоса поглощения возбужденного So^* -состояния углерода (290–310 эВ), характерная для алмаза и отражающая состояние σ -связей в молекуле углевода [23]. Относительная интенсивность полос поглощения отражает содержание структурных элементов системы, тогда как форма полос поглощения и их положение в спектре отражают состояние системы, чувствительное к внешним возмущающим факторам, таким как адсорбция, донорно-акцепторные взаимодействия и проч. Высокая идентичность кривых поглощения в интервале 280–320 эВ для образцов с различной длительностью механохимического синтеза свидетельствует о постоянстве внешнего окружения углевода и системы взаимодействия с ним, т.е. о постоянстве статуса углевода на протяжении всего механохимического синтеза. Учитывая, что удельная поверхность СКД с увеличением длительности механохимического синтеза растет (рис. 4), постоянство статуса углевода доказывает, что высокая длительность механохимического синтеза не приводит к изменению структуры межслоевого пространства МГСК в объеме которого располагается углевод, но приводит к изменению количества модифицированных гидросиликатов кальция в составе СКД.

Рентгенофазовый анализ образцов СКД показал, что независимо от длительности механохимического синтеза в составе СКД всегда присутствуют фазы исходного цементного клинкера (рис. 6). Наличие собственной гидратационной

активности цемента не гарантирует полной конверсии исходного сырья даже в течение 7 часов помола в водной среде. Относительно низкая эффективность механохимического синтеза, по-видимому, связана с наличием на поверхности частиц клинкерных фаз упомянутых выше полимолекулярных адсорбционных оболочек сахарозы, которые помимо аномальной большой толщины, обладают высокой механической прочностью [19], что будет иметь все возрастающее значение по мере уменьшения размера измельчаемого сырьевого материала. Таким образом, эффективной конверсии клинкерных минералов в ходе синтеза МГСК мешают, с одной стороны, механически прочные адсорбционные оболочки, препятствующие измельчению, а с другой, – высокая ингибирующая способность этих оболочек в отношении гидратации клинкерных минералов [19]. Таким образом, образование мультимолекулярных адсорбционных оболочек на поверхности частиц клинкерных минералов следует рассматривать как основную причину снижения эффективности механохимического синтеза в выбранных условиях.

Сравнительный анализ дифрактограмм образцов СКД, соответствующих различной длительности механохимического синтеза, выявил экстремальный характер зависимости величины сигнала относительной интенсивности слабозакристаллизованных фаз от длительности механохимического синтеза (таблица 2). Содержание этих фаз увеличивается в течение 6 часов помола, после чего происходит почти 15 %-ое снижение, что, видимо, связано с активизацией процессов кристаллизации слабозакристаллизованных фаз: наблюдается рост интенсивности сигналов портландита и алюминатов (рис. 6, таблица 2).

Таблица 2

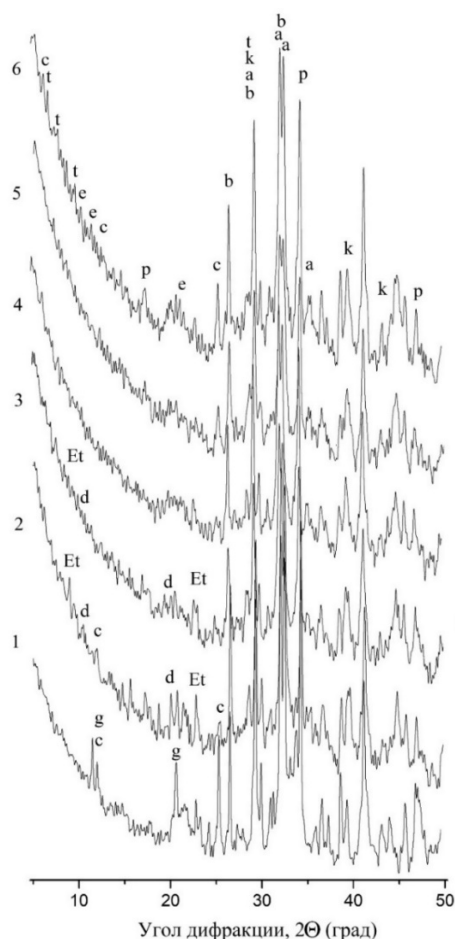
Изменения относительной интенсивности сигналов слабозакристаллизованных фаз в составе СКД в зависимости от длительности механохимического синтеза МГСК

Длительность механо-химического синтеза МГСК, час	Относительная интенсивность сигнала слабозакристаллизованных фаз СКД в интервале углов 2Θ ($J_{(2\Theta)}/J_{ст}^*$)				
	$J_{(18-23)}/J_{ст}$	$J_{(25-38)}/J_{ст}$	$J_{(41-34)}/J_{ст}$	$J_{(49-58)}/J_{ст}$	Суммарная интенсивность сигнала
3	–	4,38	2,54	–	6,93
4	0,98	3,58	2,09	2,30	8,96
5	1,16	4,39	1,58	1,98	9,01
6	0,88	5,70	1,85	2,70	11,14
7	1,03	5,04	1,03	2,27	9,38

* – интенсивность сигнала апито-белитовой фазы в области $2\Theta=32,4-32,8$ град.

Тем не менее, наличие процессов кристаллизации слабозакристаллизованных фаз МГСК, синтезируемых в ходе механохимического син-

теза, не приводит к снижению удельной поверхности получаемой в конечном итоге СКД (рис. 4).



- a – Алит Ca_3SiO_5
 b – Белит $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$
 c – $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 d – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 e – $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7\cdot x\text{H}_2\text{O}$
 Et – фазы группы этtringита, в частности
 $\text{Ca}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 25\text{-}27\text{H}_2\text{O}$
 g – $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 k – CaCO_3
 p – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (портландит)
 t – фазы группы тоберморита,
 в частности, $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

Рис. 6. Дифрактограммы образцов СКД, полученных из МГСК различной длительности механохимического синтеза: 1 – исходный цемент; 2–5 – СКД, полученные из МГСК 3, 4, 5, 6 и 7 ч помола соответственно

Выводы.

1. Длительность механохимического синтеза не оказывает заметного влияния на относительную вязкость реакционной массы, более того, после 6 ч помола наблюдается стабилизация относительной вязкости суспензии. Структурирование суспензии с полной потерей текучести наблюдается только после окончания механохимического синтеза (в течение 12 ч). Таким образом, высокая длительность механохимического синтеза не оказывает значительного влияния на вязкость реакционной массы, а следовательно, не влияет на технологичность реакционной смеси и эффективность процессов измельчения.

2. Не смотря на использование для осуществления механохимического синтеза мельницы тонкого помола, на протяжении всего синтеза (до 7 часов) в реакционной массе фиксируется присутствие исходных минералов цементного клинкера. Причиной этого, на наш взгляд, является сахароза, формирующая механически прочные с высокой ингибирующей способностью мультимолекулярные адсорбционные слои на клинкерных фазах цемента.

3. Гидратация цемента в присутствии сахарозы и в условиях механохимического синтеза приводит к преимущественному образованию слабозакристаллизованных фаз. Кристаллические фазы представлены, в основном, фазами исходного цементного клинкера, а также незначительным количеством кристаллических гидратных фаз (алюминатов, тоберморитовых фаз различного состава).

4. Длительность механохимического синтеза МГСК определяет объем образующегося ксерогеля в составе СКД. Увеличение длительности механохимического синтеза более 6 часов сопровождается ускорением процессов кристаллизации слабозакристаллизованных фаз. Но несмотря на это, объем синтезируемого ксерогеля в составе СКД продолжает увеличиваться пропорционально длительности механохимического синтеза МГСК.

5. Длительность механохимического синтеза МГСК не влияет на морфологию коагуляционных частиц ксерогеля, но приводит к вырождению по размерам наночастиц, составляющих частицы ксерогеля.

6. Статус углевода, входящего в межслоевое пространство синтезированных гидросиликатных фаз, постоянен на всем протяжении механохимического синтеза. Следовательно, уже образовавшиеся МГСК в ходе продолжающегося механохимического синтеза не вступают во вторичные реакции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Rojo-López G., González-Fonteboa B., González-Taboada I. Rheology, durability, and mechanical performance of sustainable self-compacting concrete with metakaolin and limestone filler // *Case Studies in Construction Materials*. 2022. Vol. 17. e01143. DOI: 10.1016/j.cscm.2022.e01143
2. Строкова В.В., Соловьева Л.Н. Оценка влияния кристаллических затравок на структурообразование цементного камня // *Строительные материалы*. 2009. №3. С. 97–98.
3. Nacer-eddine Hamdadou M., Bignonnet F., Arroudj K. Hydration, mechanical and transfer properties of blended cement pastes and mortars prepared with recycled powder or limestone filler // *Journal of Building Engineering*. 2023. Vol. 78. 107541. DOI: 10.1016/j.job.2023.107541
4. Kozhukhova N.I., Strokova V.V., Kozhukhova M.I., Zhernovsky I.V. Structure formation in alkali activated aluminosilicate binding systems using natural raw materials with different crystallinity degree // *Construction Materials and Products*. 2018. Vol. 1. Issue 4. Pp. 38–43. DOI: 10.34031/2618-7183-2018-1-4-38-43
5. Terzić A., Pezo L., Mijatović N., Stojanović J., Andrić L. The effect of alternations in mineral additives (zeolite, bentonite, fly ash) on physicochemical behavior of Portland cement based binders // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 180. Pp. 199–210. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.007
6. Векслер М.В. Повышение экономичности цементных композиций, введение минеральных наполнителей // *Технологии бетонов*. 2010. №7-8. С. 32–34.
7. Gavshina O.V., Yashkina S.Yu., Yashkin A.N., Doroganov V.A., Moreva I.Yu. Study of the effect of particulate additives on the setting time and microstructure of high-alumina cement // *Construction Materials and Products*. 2018. Vol. 1. Issue 4. Pp. 30–37. DOI:10.34031/2618-7183-2018-1-4-30-37
8. Huzaifa Raza M., Khan M., Zhong Ray Y. Strength, porosity and life cycle analysis of geopolymer and hybrid cement mortars for sustainable construction // *Science of The Total Environment*. 2024. Vol. 907. 167839 DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.167839
9. Galvánková L., Másilko J., Solný T., Štěpánková E. Tobermorite Synthesis Under Hydrothermal Conditions // *Procedia Engineering*. 2016. Vol. 151. Pp. 100–107. DOI:10.1016/j.proeng.2016.07.394
10. Zhou F., Meng H., Renji Mi. Influence of CSH grown in situ on steel slag powder on the performance of fresh and hardened cement pastes // *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 344. 128269 DOI:10.1016/j.conbuildmat.2022.128269
11. Qadri F., Kumar Sudharsan R., Garg N. Impact of C-S-H Seeds on Cementitious Hydration Kinetics: New Insights on Porosity and Microstructure // *Materials Today Communications*. In Press. Available online 3 December 2023. 107763 DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.107763
12. Elisabeth J., Thomas M., Dietmar S. Nucleation seeding with calcium silicate hydrate – A review // *Cement and Concrete Research*. 2018. Vol. 113. Pp. 74–85. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.07.003
13. Land G., Stephan D. The effect of synthesis conditions on the efficiency of C-S-H seeds to accelerate cement hydration // *Cement and Concrete Composites*. 2018. Vol. 87. Pp. 73–78. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.12.006
14. Ju X., Yang Z., Wang D. The new emerging MXene/LDHs nanocomposites: A critical review of synthesis strategies, morphological regulation, and application prospects // *Applied Materials Today*. 2023. Vol. 34. 101908 DOI: 10.1016/j.apmt.2023.101908
15. Plank J., Schönlein M., Kanchanason V. Study on the early crystallization of calcium silicate hydrate (C-S-H) in the presence of polycarboxylate superplasticizers // *J. Organomet. Chem*. 2018. (968). Pp. 227–232. DOI:10.1016/j.jorganchem.2018.02.005
16. Liu B., Zhou H., Li D. Novel in-situ controllably grown CSH: Synthesis, characterization and the effect on cement hydration // *Cement and Concrete Composites*. 2023. Vol. 139. 105044 DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2023.105044
17. Akat'eva L.V., Ivanov V.K., Gladun V.D., Khol'kin A.I. Preparation of nanosized powders of calcium hydrosilicates for the use in composite materials // *Theoretical Foundation of chemical engineering*. 2014. Vol. 48. Issue 4. Pp. 468–476. DOI: 10.1134/S0040579514040034
18. Shoshin E. A., Strokova V. V. Mechanochemical technology for obtaining an effective filler based on gaize for cement binders // *Obogashchenie Rud*. 2020. № 6. (390). Pp. 8–14. DOI: 10.17580/or.2020.06.02

19. Benjamin J. Smitha, Aditya R., Gary P. Funkhouser, Lawrence R. Robertsc, Vijay G., Jacob N. Israelachvilia, Chmelka Bradley F. Origins of saccharide-dependent hydration at aluminate, silicate, and aluminosilicate surfaces // PNAS. 2011. vol. 108. № 22. Pp. 8949–8954. DOI: 10.1073/pnas.1104526108

20. Шошин Е.А., Строкова В.В. Перспективы применения углеводородов в синтезе силикатов: монография. Белгород: Изд-во БГТУ, 2022. 220 с. DOI: 10.17580/or.2020.06.02

21. Schönlein M.A., Plank J. TEM study on the very early crystallization of C–S–H in the presence of polycarboxylate superplasticizers: Transformation from initial C–S–H globules to nanofoils //

Cement and Concrete Research. 2018. Vol. 106. Pp. 33–39. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.01.017

22. Vekilov P. G. Nonclassical Nucleation. Crystallization via Nonclassical Pathways. 2020. Vol. 1: Nucleation, Assembly, Observation & Application, Pp. 19–46. DOI: 10.1021/bk-2020-1358.ch002

23. Ewels P., Sikora T., Serin V., Ewels C.P., Lajaunie L. A Complete Overhaul of the Electron Energy-Loss Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy Database: eelsdb.eu. Microscopy and Microanalysis. 2016. Vol. 22. No. 3. Pp. 717–724. DOI:10.1017/S1431927616000179

Информация об авторах

Шошин Евгений Александрович, доктор технических наук, профессор кафедры «Строительные материалы, конструкции и технологии». E-mail: shoshin234@mail.ru. «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.». Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77.

Бабаджаниян Арам Арамаисович, студент кафедры «Строительные материалы, конструкции и технологии». E-mail: run.bot@mail.ru. Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Гливенко Иван Андреевич, студент кафедры строительные материалы, конструкции и технологии. E-mail: glivenkoivan2k18@mail.ru. Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Ковалев Данила Александрович, студент кафедры строительные материалы, конструкции и технологии. E-mail: danila64russian@gmail.com. Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Поступила 10.12.2023 г.

© Шошин Е.А., Бабаджаниян А.А., Гливенко И.А., Ковалев Д.А., 2024

***Shoshin E.A., Babajanyan A.A., Glivenko I.A., Kovalev D.A.**

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

**E-mail: shoshin234@mail.ru*

INFLUENCE OF MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS DURATION ON STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF CALCIUM SILICATE DISPERSION

Abstract. *Mechanochemical synthesis of sucrose-modified calcium hydrosilicates as precursors of calcium silicate dispersions – polyfunctional additives for cement systems was carried out on a fine grinding vibromill VM-20. The influence of duration of mechanochemical synthesis of modified hydrosilicates on the phase composition of calcium silicate dispersions, morpho-structural characteristics of the nanostructured calcium silicate xerogel particles, as well as technological features of the reaction mass of mechanochemical synthesis was studied. It was found that the viscosity of the reaction mass of mechanochemical synthesis changes non-monotonically during synthesis: in the first 2 hours of mechanochemical synthesis, the viscosity decreases; subsequently, the viscosity of the mixture increases slightly; the reaction mass maintains high fluidity throughout the entire synthesis process; the presence of raw mineral materials in the reaction mass continues to be fixed throughout the synthesis (up to 7 hours); recrystallization processes of synthesized weakly crystallized phases are activated after 6 hours of grinding.*

The volume of the synthesized xerogel was estimated from the specific surface area of the calcium silicate dispersion. It was found that the processes of recrystallization of weakly crystallized phases synthesized during

mechanochemical synthesis do not affect the volume of xerogel in the composition of calcium silicate dispersion, the specific surface area of the calcium silicate dispersion increases in proportion to the duration of the mechanochemical synthesis of modified calcium hydrosilicates. The duration of mechanochemical synthesis does not affect the morpho-structural characteristics of coagulation xerogel particles.

Keywords: *modified calcium hydrosilicates, mechanochemical synthesis, calcium silicate dispersion, nanostructured xerogel, morpho-structural characteristics.*

REFERENCES

1. Rojo-López G., González-Fonteboa B., González-Taboada I. Rheology, durability, and mechanical performance of sustainable self-compacting concrete with metakaolin and limestone filler. *Case Studies in Construction Materials*. 2022. Vol. 17. e01143. DOI: 10.1016/j.cscm.2022.e01143
2. Strokova V.V., Solov'eva L.N. Ocenka vliyaniya kristallicheskih zatrovok na strukturoobrazovanie cementnogo kamnya. *Stroitel'nye materialy*. 2009. No. 3. Pp. 97–98. (rus)
3. Nacer-eddine Hamdadou M., Bignonnet F., Arroudj K. Hydration, mechanical and transfer properties of blended cement pastes and mortars prepared with recycled powder or limestone filler. *Journal of Building Engineering*. 2023. Vol. 78. 107541. DOI: 10.1016/j.jobe.2023.107541
4. Kozhukhova N.I., Strokova V.V., Kozhukhova M.I., Zhernovsky I.V. Structure formation in alkali activated aluminosilicate binding systems using natural raw materials with different crystallinity degree. *Construction Materials and Products*. 2018. Vol. 1. Issue 4. Pp. 38–43. DOI: 10.34031/2618-7183-2018-1-4-38-43
5. Terzić A., Pezo L., Mijatović N., Stojanović J., Andrić L. The effect of alternations in mineral additives (zeolite, bentonite, fly ash) on physico-chemical behavior of Portland cement based binders. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 180. Pp. 199–210. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.007
6. Veksler M.V. Povyshenie ekonomichnosti cementnyh kompozicij, vvedenie mineral'nyh napolnitelej. *Tekhnologii betonov*. 2010. No. 7-8. Pp. 32–34. (rus)
7. Gavshina O.V., Yashkina S.Yu., Yashkin A.N., Doroganov V.A., Moreva I.Yu. Study of the effect of particulate additives on the setting time and microstructure of high-alumina cement. *Construction Materials and Products*. 2018. Vol. 1. Issue 4. Pp. 30–37. DOI: 10.34031/2618-7183-2018-1-4-30-37
8. Huzaifa Raza M., Khan M., Zhong Ray Y. Strength, porosity and life cycle analysis of geopolymer and hybrid cement mortars for sustainable construction. *Science of The Total Environment*. 2024. Vol. 907. 167839. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.167839
9. Galvánková L., Másilko J., Solný T., Štěpánková E. Tobermorite Synthesis Under Hydrothermal Conditions. *Procedia Engineering*. 2016. Vol. 151. Pp. 100–107. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.394
10. Zhou F., Meng H., Renji Mi. Influence of CSH grown in situ on steel slag powder on the performance of fresh and hardened cement pastes. *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 344. 128269. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.128269
11. Qadri F., Kumar Sudharsan R., Garg N. Impact of C-S-H Seeds on Cementitious Hydration Kinetics: New Insights on Porosity and Microstructure. *Materials Today Communications*. In Press. Available online 3 December 2023. 107763. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.107763
12. Elisabeth J., Thomas M., Dietmar S. Nucleation seeding with calcium silicate hydrate – A review. *Cement and Concrete Research*. 2018. Vol. 113. Pp. 74–85. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.07.003
13. Land G., Stephan D. The effect of synthesis conditions on the efficiency of C-S-H seeds to accelerate cement hydration. *Cement and Concrete Composites*. 2018. Vol. 87. Pp. 73–78. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.12.006
14. Ju X., Yang Z., Wang D. The new emerging MXene/LDHs nanocomposites: A critical review of synthesis strategies, morphological regulation, and application prospects. *Applied Materials Today*. 2023. Vol. 34. 101908. DOI: 10.1016/j.apmt.2023.101908
15. Plank J., Schönlein M., Kanchanason V. Study on the early crystallization of calcium silicate hydrate (C-S-H) in the presence of polycarboxylate superplasticizers. *J. Organomet. Chem*. 2018. (968). Pp. 227–232. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2018.02.005
16. Liu B., Zhou H., Li D. Novel in-situ controllably grown CSH: Synthesis, characterization and the effect on cement hydration. *Cement and Concrete Composites*. 2023. Vol. 139. 105044. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2023.105044
17. Akat'eva L.V., Ivanov V.K., Gladun V.D., Khol'kin A.I. Preparation of nanosized powders of calcium hydrosilicates for the use in composite materials. *Theoretical Foundation of chemical engineering*. 2014. Vol. 48. Issue 4. Pp. 468–476. DOI: 10.1134/S0040579514040034

18. Shoshin E.A., Strokova V.V. Mechanochemical technology for obtaining an effective filler based on gaize for cement binders. *Obogashchenie Rud.* 2020. No. 6. (390). Pp. 8–14. DOI: 10.17580/or.2020.06.02

19. Benjamin J. Smitha, Aditya R., Gary P. Funkhouser, Lawrence R. Robertsc, Vijay G., Jacob N. Israelachvilia, Chmelka Bradley F. Origins of saccharide-dependent hydration at aluminate, silicate, and aluminosilicate surfaces. *PNAS.* 2011. Vol. 108. Vol. 22. Pp. 8949–8954. DOI: 10.1073/pnas.1104526108

20. Shoshin E.A., Strokova V.V. *Perspektivy primeneniya uglevodov v sinteze silikatov: monografiya.* Belgorod: Izd-vo BGTU, 2022. 220 p. (rus). DOI: 10.17580/or.2020.06.02

21. Schönlein M. A., Plank J. TEM study on the very early crystallization of C–S–H in the presence

of polycarboxylate superplasticizers: Transformation from initial C–S–H globules to nanofibers. *Cement and Concrete Research.* 2018. Vol. 106. Pp. 33–39. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.01.017

22. Vekilov P.G. *Nonclassical Nucleation. Crystallization via Nonclassical Pathways.* 2020. Vol. 1: Nucleation, Assembly, Observation & Application, Pp. 19–46. DOI: 10.1021/bk-2020-1358.ch002

23. Ewels P., Sikora T., Serin V., Ewels C.P., Lajaunie L. *A Complete Overhaul of the Electron Energy-Loss Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy Database: eelsdb.eu. Microscopy and Microanalysis.* 2016. Vol. 22. No. 3. Pp. 717–724. DOI: 10.1017/S1431927616000179

Information about the authors

Shoshin, Evgeniy A. Grand PhD in Engineering. E-mail: shoshin234@mail.ru. Yuri Gagarin State Technical University of Saratov. Russia, 410054, Saratov, 77, Polytechnicheskaya str.

Babajanyan, Aram A. Bachelor student. E-mail: run.bot@mail.ru. Saratov State Technical University named after Gagarin Yu.A. Russia, 410054, Saratov, Politechnicheskaya str., 77.

Glivenko, Ivan A. Bachelor student. E-mail: danila64russian@gmail.com. Saratov State Technical University named after Gagarin Yu.A. Russia, 410054, Saratov, Politechnicheskaya str., 77.

Kovalev, Danila A. Bachelor student. E-mail: danila64russian@gmail.com. Saratov State Technical University named after Gagarin Yu.A. Russia, 410054, Saratov, Politechnicheskaya str., 77.

Received 10.12.2023

Для цитирования:

Шошин Е.А., Бабаджаниян А.А., Гливенко И.А., Ковалев Д.А. Влияние длительности механохимического синтеза на структурно-морфологические характеристики силикат-кальциевой дисперсии // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2024. №1. С. 67–77. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-9-1-67-77

For citation:

Shoshin E.A., Babajanyan A.A., Glivenko I.A., Kovalev D.A. Influence of mechanochemical synthesis duration on structural and morphological characteristics of calcium silicate dispersion. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov.* 2024. No. 1. Pp. 67–77. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-9-1-67-77