

Научная статья

УДК 691.54; 691.3

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-405-418>

CC BY 4.0

Оценка эффективности минеральных добавок в цементных системах при разработке фотокаталитических композиций «ядро – оболочка»

Артеми́й Серге́евич Ба́лыков*, Татьяна Анатольевна Низина, Владимир Михайлович Кяшкин, Сергей Валерьевич Володин

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: artbalrun@yandex.ru

РЕЗЮМЕ: Введение. Исследования по созданию высокоэффективных фотокатализаторов для строительных композитов, характеризующихся повышенной активностью и расширенным спектральным диапазоном действия, являются весьма актуальными. Известно, что одним из эффективных видов фотокаталитических добавок для цементных систем являются композиции «ядро (подложка) – оболочка (фотокатализатор)», где носителем может выступать минеральное сырье различного генезиса. Стоит отметить, что для комплексной оценки эффективности подложки необходимо владеть информацией о составе и свойствах используемого сырья, среди которых первостепенное значение придается его химической активности и структурообразующей роли в цементных системах. Цель данного исследования – установить закономерности влияния четырех видов минеральных добавок (микрокремнезем, метакаолин, расширяющий сульфатоалюминатный модификатор и микрокальцит) на процессы формирования структуры пластифицированных цементных систем и выявить наиболее эффективные модификаторы для последующего их использования в качестве минеральной подложки в составе фотокаталитических композиций. **Методы и материалы.** Удельная поверхность и гранулометрический состав минеральных модификаторов определялись методами Козени-Кармана и лазерной дифракции. Исследование фазового состава минеральных добавок и модифицированных цементных систем проводилось методом рентгенофазового анализа. **Результаты и обсуждение.** Выявлены особенности минералогического и гранулометрического состава минеральных добавок. Установлено, что использование индивидуальных и комплексных минеральных добавок на основе микрокремнезема, метакаолина и РСАМ позволяет направленно влиять на содержание основных фаз цементного камня – этtringита, портландита, гидросиликатов кальция разной основности. **Заключение.** Повышенная химическая активность указанных модификаторов в цементных системах, обусловленная наличием в структуре реакционноспособных минералов, наряду с особенностями гранулометрического состава (высокая дисперсность и узкий диапазон размеров частиц) свидетельствуют о потенциальной перспективности их применения в качестве минеральной подложки в составе фотокаталитических композиций «ядро – оболочка».

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементная система, фотокаталитический композиционный наномодификатор, подложка, минеральное сырье, фазовый состав, активность, гранулометрия, параметр структуры, эффективность.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Балыков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Володин С.В. Оценка эффективности минеральных добавок в цементных системах при разработке фотокаталитических композиций «ядро – оболочка» // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 5. С. 405–418. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-405-418>. – EDN: NJAFFT.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений повышения экологической безопасности и обеспечения устойчивого развития населенных пунктов и территорий является разработка и применение фотокаталитически активных строительных материалов, способствующих снижению концентраций загряз-

няющих веществ в атмосферном воздухе (летучие органические вещества, аммиак, оксиды азота и серы и др.) за счет их разложения до малотоксичных или нетоксичных продуктов (кислород, диоксид углерода, вода, сульфаты, нитраты и нитриты) в результате протекания в структуре материала окислительно-восстановительных реакций при облучении светом [1–8]. Другим положительным аспектом использо-

© Балыков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Володин С.В., 2022

вания материалов с фотокатализаторами является достижение механизма самоочищения их наружных слоев за счет более эффективного смыывания загрязнителей водой вследствие гидрофилизации поверхности, что позволяет сохранять длительное время исходные чистоту и цвет строительных изделий и конструкций в условиях воздействия неблагоприятных факторов окружающей среды [6, 9–11].

На данный момент наиболее широко изученным и успешно применяемым фотокатализатором является диоксид титана анатазной модификации [4, 5, 7, 8, 9–15], характеризующийся химической стабильностью, нетоксичностью и особым строением зонной структуры, обуславливающим его высокую фотокаталитическую активность. Тем не менее, фотокатализ с использованием диоксида титана имеет и ряд недостатков.

Как правило, эффективность фотокаталитического действия TiO_2 повышают варьированием размеров кристаллитов диоксида титана, уменьшая их вплоть до единиц нанометра [16]. Вместе с тем, получение порошка TiO_2 с такими размерами частиц требует использования специальных методик и технологий приготовления наноразмерных образцов, что ведет к увеличению стоимости фотокатализатора.

Другим существенным недостатком диоксида титана как фотокатализатора является узкий спектральный диапазон действия, характеризующийся его нечувствительностью к основной видимой области солнечного спектра. В частности, ширина запрещенной зоны рутила и анатаза составляет 3,0 и 3,2 эВ соответственно, что выше, чем у других известных полупроводников (например, GaAs , CdSe , Fe_2O_3 , CdS , GaP , WO_3 , SiC с шириной запрещенной зоны $1,4 \div 3,0$ эВ [11]).

Таким образом, повышение фотокаталитической активности диоксида титана является актуальной задачей современного фотокатализа. Перспективным направлением является получение фотокаталитически активных композиций путем осаждения наночастиц TiO_2 на дисперсные носители (системы типа «ядро – оболочка»). За счет повышения активной поверхности TiO_2 и его более равномерного распределения в объеме материала фотокаталитическая активность таких систем увеличивается [11].

При разработке фотокаталитических композиционных модификаторов особое внимание уделяется выбору и оценке эффективности сырьевых компонентов, в частности, дисперсных носителей (подложек) фотокаталитических агентов. При этом в работах [17–21] обозначены следующие основные требования к минеральному сырью как подложке фотокатализатора для цементных систем: повышенные значения степени аморфизованности материала и содержания SiO_2 – не менее 70 и 50% соответ-

ственно; однородный гранулометрический состав со стремлением к монодисперсному распределению частиц по размерам; высокоразвитая химически активная поверхность (наличие микро- и нанопор, преимущественное содержание кислотных центров Бренстеда) и др.

Стоит отметить, что при синтезе фотокаталитических наномодификаторов «ядро – оболочка» для цементных систем одними из наиболее эффективных подложек являются природные и техногенные пуццолановые материалы кремнеземного и алюмосиликатного состава, в частности, диатомит, микрокремнезем, метакаолин, морденит, цеолит и др. [11, 17]. Перспективность использования такого рода сырья в качестве носителя заключается в его широкой применимости в строительных композитах, а также повышенных значениях пористости и содержания аморфной фазы, способствующих формированию активной кислотно-основной поверхности, имеющей высокое химическое сродство с продуктами гидратации цемента и обеспечивающей улучшенную адгезию фотокаталитического материала к цементной матрице [18, 22–27].

Известно, что механизм действия вышеуказанных минеральных модификаторов связан с их высокой пуццолановой активностью, заключающейся в способности аморфного кремнезема и алюмосиликата вступать в реакцию с гидроксидом кальция твердеющей цементной системы с образованием высокопрочных гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция низкой основности. Формирование данных соединений сопровождается ускорением процессов гидратации, увеличением количества химически связанной воды, уменьшением содержания малопрочных кристаллов портландита, повышением удельной поверхности и прочности цементного камня [28–32].

Другими перспективными видами дисперсных носителей фотокаталитических агентов для цементных систем могут выступать:

- расширяющие добавки сульфоалюминатного типа [33, 34], позволяющие управлять деформациями цементных систем путем стимуляции процессов образования кристаллогидратов с увеличенным объемом (эттрингит и др.);
- карбонатные породы (известняк, мел, мрамор, доломит), отличающиеся высоким содержанием кальция [35, 36, 37], способного выступать в качестве центра кристаллизации новообразований различного состава (гидросиликаты кальция, гидраты AF_m -фаз и др.), что дает возможность регулировать кинетику структурообразования цементных композитов.

Таким образом, имеющийся отечественный и зарубежный опыт разработки и применения фотокаталитических композиционных модификаторов для

цементных систем показывает, что от выбора носителя фотокатализатора в значительной степени зависят основные параметры синтезируемого материала. При этом для комплексной оценки эффективности подложки необходимо владеть информацией о составе и свойствах используемого минерального сырья, среди которых первостепенное значение придается его химической активности и структурообразующей роли в цементных системах.

Цель данного исследования — установить закономерности влияния четырех видов минеральных добавок (кремнеземная, алюмосиликатная, сульфатоалюминатная и карбонатная) на процессы формирования структуры пластифицированных цементных систем и выявить наиболее эффективные модификаторы для последующего их использования в качестве минеральной подложки в составе фотокаталитических композиций «ядро (дисперсный носитель) — оболочка (фотокатализатор)».

В процессе исследования были решены следующие задачи:

- 1) изучен фазовый (минералогический) и гранулометрический состав минеральных добавок;
- 2) исследовано влияние типа и содержания минеральных добавок на степень гидратации пластифицированного портландцемента и фазовый состав цементного камня в возрасте 28 суток;
- 3) установлены эффективные модификаторы и их комплексы, позволяющие направленно управлять параметрами структуры цементных композитов.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Материалы

Для получения цементных систем использовались следующие основные компоненты:

- портландцемент ЦЕМ I 42,5Б (Ц) производства ПАО «Мордовцемент»;

- поликарбоксилатный суперпластификатор Melflux 1641 F (ПС) производства BASF Construction Solutions;

- четыре вида минеральных добавок (МД):

1) микрокремнезем конденсированный неуплотненный МК-85 (МК) производства АО «Кузнецкие ферросплавы» — кремнеземная МД;

2) метакраин МКЖЛ-2 высокоактивный (ВМК) производства ООО «Пласт-Рифей» — алюмосиликатная МД;

3) модификатор расширяющий сульфатоалюминатный (РСАМ) производства ООО «Парад Русь» — сульфатоалюминатная МД;

4) микроальцит КМ100 (МКМ) производства ООО «Полипарк» — карбонатная МД.

Эффективность вышеуказанных модификаторов оценивалась в цементных системах с водовязущим отношением $V/(Ц+МД) = 0,24$ и суммарной дозировкой минеральных добавок 20% от массы вяжущего. При этом в качестве контрольного был принят состав без минеральных добавок с содержанием пластификатора 1% от массы портландцемента.

Согласно плану экспериментального исследования варьировались две группы факторов:

- дозировка суперпластификатора и карбонатного наполнителя (табл. 1): x_1 — ПС; x_2 — МКМ;

Таблица 1

Численные значения уровней варьирования первой группы исследуемых факторов

Уровни варьирования	Факторы		Вид компонента, % от массы вяжущего (Ц+МД)	
			x_1 (ПС)	x_2 (МКМ)
–1			0,5	0
0			1,0	5
+1			1,5	10

Таблица 2

Численные значения уровней варьирования второй группы исследуемых факторов

Уровни варьирования	Факторы			Вид активной минеральной добавки (АМД), % от массы вяжущего (Ц+МД)		
				v_1 (МК)	v_2 (ВМК)	v_3 (РСАМ)
0				0	0	0
0,333				3.33/5/6,67*	3.33/5/6,67*	3.33/5/6,67*
0,5				5/7,5/10*	5/7,5/10*	5/7,5/10*
1,0				10/15/20*	10/15/20*	10/15/20*

Примечание. *Количество активной минеральной добавки при содержании микроальцита (МКМ), соответственно, 10/5/0% от массы вяжущего (Ц+МД).

- вид и содержание активных минеральных добавок (АМД) (табл. 2): v_1 – МК; v_2 – ВМК; v_3 – РСАМ.

В процессе планирования экспериментального исследования обеспечивалось выполнение следующих условий:

$$\begin{aligned} x_i &= -1, 0, +1; i = 1, 2; \\ 0 \leq v_i \leq 1; \sum v_i &= 1; i = 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (1)$$

Методы

Удельная поверхность и гранулометрический состав минеральных модификаторов определялись методами Козени-Кармана и лазерной дифракции с использованием прибора дисперсионного анализа ПСХ-12 и анализатора размеров частиц Shimadzu Sald-3101.

Исследование фазового состава минеральных добавок и модифицированных цементных систем проводилось методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «Empyrean» (PANalytical, Нидерланды) с вертикальным гониометром в излучении медного анода с никелевым фильтром. Съемка выполнялась в геометрии по Бреггу-Брентано (θ – 2θ сканирование) с применением спектрального дублета $\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$ со средневзвешенной длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

Основными контролируемыми параметрами структуры цементного камня являлись:

- степень гидратации портландцемента (α), оцениваемая по уменьшению интенсивности основного рефлекса C_3S ($d = 1,76 \div 1,77 \text{ \AA}$) в гидратированном образце цементного камня в исследуемый момент времени относительно образца исходного вяжущего (цемент + минеральные добавки) до гидратации;
- относительное содержание этtringита ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), оцениваемое по отношению интенсивностей основного рефлекса при $d = 9,81 \div 9,83 \text{ \AA}$ для образцов цементного камня модифицированных и контрольного составов;
- относительное содержание портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), оцениваемое по отношению интенсивностей основного рефлекса при $d = 4,94 \div 4,96 \text{ \AA}$ для образцов цементного камня модифицированных и контрольного составов;
- относительные количества низкоосновных (C–S–H(I)) и высокоосновных (C–S–H(II)) гидросиликатов кальция, оцениваемые путем сравнения интенсивностей основных рефлексов α -CS ($d = 3,23 \div 3,25 \text{ \AA}$) и β -CS ($d = 2,97 \div 2,99 \text{ \AA}$) для C–S–H(I) и β -C₂S ($d = 2,79 \div 2,80 \text{ \AA}$) для C–S–H(II) в обожженных при $980 \div 1000^\circ\text{C}$ образцах цементного камня модифицированных и контрольного составов.

По результатам анализа дифрактограмм минеральных модификаторов, содержащих аморфное гало (микрокремнезем и метакаолин), рассчитывалась степень их кристалличности (α_c) по формуле:

$$\alpha_c = \frac{I_c}{(I_c + I_a)} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где I_c – интегральная интенсивность (суммарная площадь) всех кристаллических пиков;

I_a – интегральная интенсивность (площадь) аморфного гало.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый (минералогический) состав исследуемых минеральных добавок

Дифрактограммы порошков исследуемых минеральных добавок представлены на рис. 1. Результаты качественного рентгенофазового анализа по определению основных фаз образцов модификаторов приведены в табл. 3.

Анализ результатов экспериментального исследования свидетельствует о перспективности применения в цементных материалах минеральных добавок МК, ВМК и РСАМ ввиду наличия в их структуре реакционноспособных фаз кремнеземного, алюмосиликатного и сульфатного состава – аморфный кремнезем (у МК); аморфная фаза метакаолинита и продукты дегидроксилирования минералов иллитовой группы (у ВМК); ангидрит и продукты терморазрушения слюды и гидрослюда (у РСАМ).

Установлено, что степень кристалличности образцов микрокремнезема и метакаолина составляет соответственно 11,8 и 25,0%. Высокий уровень аморфизированности структуры материала с преобладанием активных форм кремнезема и глинозема обуславливает повышенную физико-химическую эффективность микрокремнезема и метакаолина в цементных системах.

Гранулометрический состав исследуемых минеральных добавок

По результатам исследования (рис. 2 и табл. 4), для образцов микрокремнезема, метакаолина, РСАМ и микрокальцита определены значения удельной поверхности – 20,0; 1,65; 1,00; 0,25 м²/г, а также диапазоны размеров частиц – 0,2÷13,7; 0,2÷23,7; 0,2÷11,0 и 0,3÷137,8 мкм соответственно. Показатель d_{50} , характеризующий средний объемный диаметр частиц порошков, увеличивается в ряду МК → РСАМ → ВМК → МКМ; 0,7, 2,5, 3,7 и 13,3 мкм соответственно.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показал, что порошки микрокремнезема, мета-

Таблица 3

Основные фазы минералогического состава исследуемых минеральных добавок

Вид минеральной добавки	Наименование фазы	Положение рефлексов основных фаз на дифрактограмме (2θ , °)
микрокремнезем (МК)	аморфная фаза (аморфный кремнезем (SiO_2))	15÷30 (гало)
	модификации кварца (SiO_2) разных кристаллографических систем (сингоний): триклинной, кубической и тетрагональной	28,2; 30,2; 31,4; 35,4
метакаолин (ВМК)	аморфная фаза (метакаолинит)	15÷32 (гало)
	каолининовая группа ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$)	12,2; 20,1; 22,1; 23,3; 25,1; 25,4; 38,3
	модификации кварца (SiO_2)	8,6; 17,4; 20,8; 26,4; 50,0
	полевые шпаты	21,0; 24,0; 26,4; 27,2; 27,3; 41,7
	иллитовая группа (слюды и гидрослюды)	8,7; 19,6; 25,4; 26,5; 34,8; 35,1
расширяющий сульфоалюминатный модификатор (PCAM)	ангидрит (CaSO_4)	22,8; 25,3; 31,2; 31,9; 36,2; 38,5; 40,7; 41,2; 43,2; 45,4; 46,7; 48,5; 52,1; 55,6
	модификации кварца (SiO_2)	20,7; 21,8; 26,5; 39,4; 50,0
	геленит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)	23,8; 28,9; 31,2; 52,1
	иллитовая группа (слюды и гидрослюды)	25,3; 26,5; 27,8; 29,9
	полевые шпаты	26,5; 27,8; 29,3
микрокальцит (МКМ)	кальцит (CaCO_3)	23,0; 29,4; 31,4; 36,0; 39,4; 43,1; 47,1; 47,5; 48,5; 56,5; 57,4; 58,1

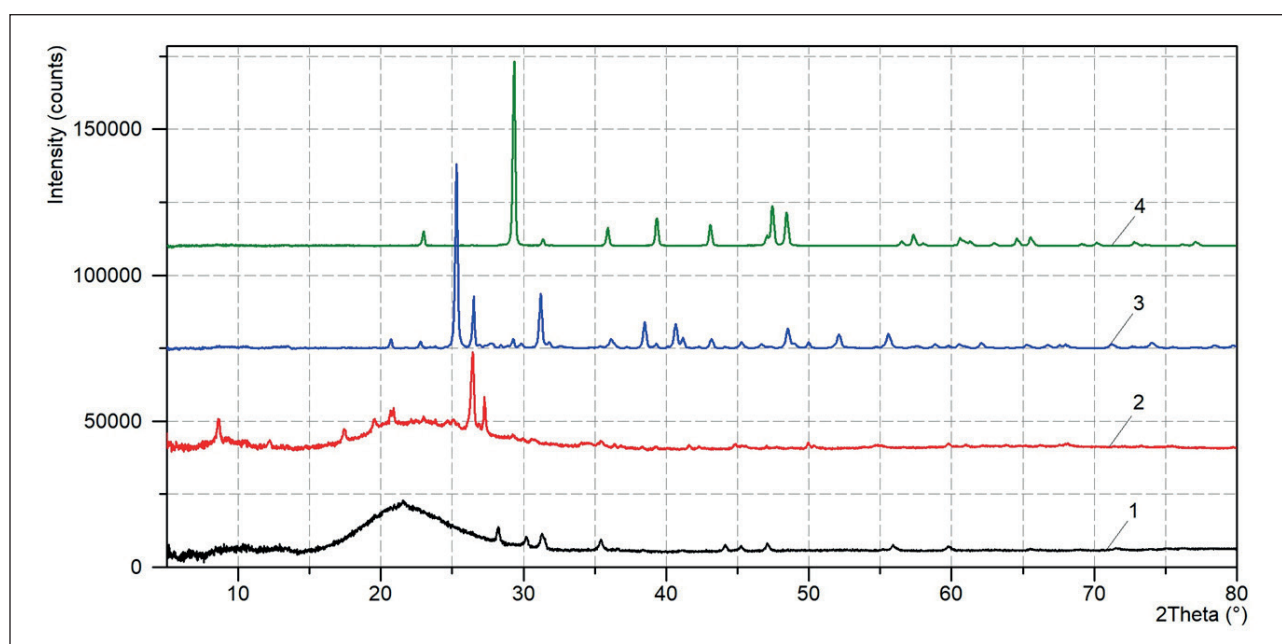


Рис. 1. Дифрактограммы порошков исследуемых минеральных добавок: 1 – микрокремнезем; 2 – метакаолин; 3 – PCAM; 4 – микрокальцит

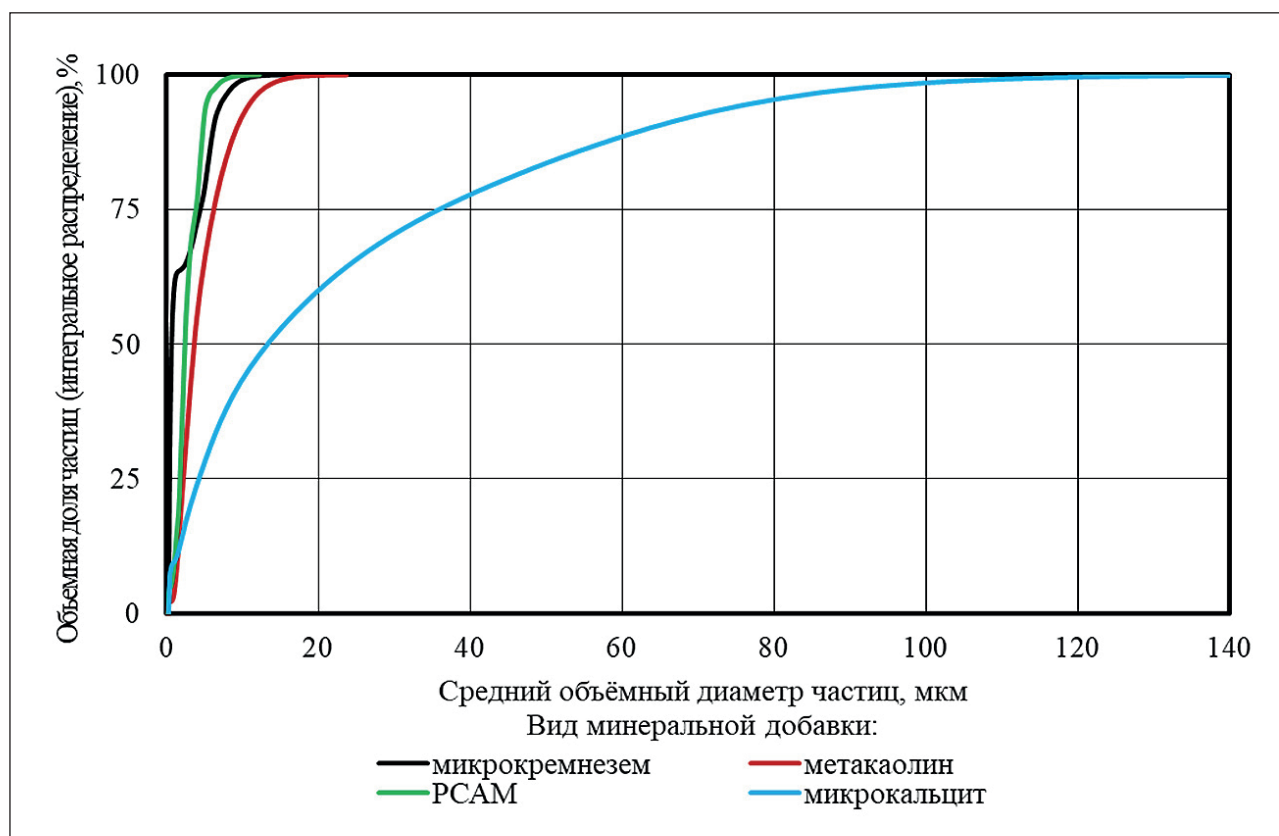


Рис. 2. Интегральные кривые объемного распределения частиц порошков исследуемых минеральных модификаторов

Таблица 4

Основные показатели гранулометрического состава порошков исследуемых минеральных добавок

Вид минеральной добавки	Удельная поверхность, м ² /г	Диапазон размеров частиц, мкм	Размер частиц, мкм		
			d 90%	d 50%	d 10%
микрокремнезем	20,00	0,2÷13,7	6,2	0,7	0,3
метакраолин	1,65	0,2÷23,7	9,3	3,7	1,4
РСАМ	1,00	0,2÷11,0	4,9	2,5	1,1
микрокальцит	0,25	0,3÷137,8	63,5	13,3	1,2

каолина и сульфоалюминатного модификатора отличаются повышенной дисперсностью и суженным диапазоном размеров частиц, что свидетельствует о высокой однородности их гранулометрического состава. Отмеченные особенности гранулометрического состава МК, ВМК и РСАМ можно считать показателями их потенциальной эффективности как носителя фотокатализатора в предположении о том, что при синтезе композиций «ядро — оболочка» с использованием монодисперсных подложек покрытие их поверхности фотокаталитическим компонентом будет более равномерным.

Влияние минеральных добавок на процессы структурообразования цементных систем

Используя метод порошковой рентгеновской дифракции образцов цементного камня в возрасте 28 суток, установлено, что степень гидратации портландцемента в составах с минеральными добавками отличается от показателя контрольного состава как в большую, так и в меньшую сторону — изменения варьируются от –17 до +8%. При этом среднее значение показателя в рассматриваемых модифицированных цементных системах составило 71%, что близко

к показателю контрольного состава (74%). Стоит отметить, что отсутствие явно выраженных закономерностей изменения степени гидратации портланд-цемента при варьировании в рецептуре содержания пластифицирующей и минеральных добавок разной химической природы может быть обусловлено сложностью и многокомпонентностью рассматриваемых составов цементных систем и свидетельствует о комплексном и неаддитивном влиянии модификаторов на исследуемый показатель.

На рис. 3–6 представлены результаты исследования влияния минеральных добавок МК, ВМК, РСАМ и МКМ на основные контролируемые показатели фазового состава цементных систем с установлением корреляционных зависимостей.

Важной фазой твердеющей цементной системы является этtringит $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, который потенциально может способствовать nano-армированию структуры цементного камня. Согласно рис. 3, соотношение добавок МК, ВМК, РСАМ и МКМ в используемых минеральных комплексах оказывает существенное влияние на содержание этtringита в фазовом составе цементного камня в возрасте 28 суток. В частности, увеличение доли РСАМ в общей массе минеральных добавок приводит к значительному повышению концентрации этtringита, достигая максимальных значений в образце цементного камня с наибольшей дозировкой РСАМ (20% от массы вяжущего (Ц+МД) или 100% от массы МД) и поликарбоксилатного суперпластификатора (1,5% от массы вяжущего (Ц+МД)) – 3,0 отн. ед. (в 3 раза выше, чем аналогичный показатель контрольного состава без минеральных добавок). Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о потенциальной рецептурной эффективности добавки РСАМ по достижению расширяющего эффекта и сдерживанию усадочных деформаций в твердеющей цементной системе. Экспериментальные данные согласуются с результатами исследований других сульфoалюминатных модификаторов, представленными в работах [33, 34].

Полная или частичная замена расширяющего сульфoалюминатного модификатора микрокремнеземом, метакаолином, микрокальцитом и их комплексами приводит к снижению содержания этtringита в фазовом составе цементного камня (рис. 3). При отсутствии РСАМ наибольшая концентрация $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ зафиксирована в составе без микрокальцита при соотношении МК/ВМК = 1/1 (по 10% от общей массы вяжущего (Ц+МД)) и дозировке суперпластификатора 1% от массы вяжущего – 1,4 отн. ед., т.е. на 40% выше, чем показатель контрольного состава.

Установлены закономерности изменения содержания основных гидратных фаз (портландита

и гидросиликатов кальция (ГСК)) цементного камня в возрасте 28 суток от вида и концентрации исследуемых минеральных добавок (рис. 4, 5 и 6).

Выявлено, что использование в составах цементных систем микрокремнезема, метакаолина и РСАМ позволяет снизить до 2,4 и 2,3 раз содержание высокоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(II) и малопрочных кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ соответственно (рис. 4 и 5а), а также увеличить до 11 раз количество низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(I) (рис. 6а), отличающихся высокой дисперсностью и прочностью.

Установленное изменение баланса между гидратными фазами в структуре цементного камня с добавками микрокремнезема, метакаолина и РСАМ в сторону увеличения объема более прочных и устойчивых низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(I) с соотношением $\text{CaO/SiO}_2 \leq 1,5$ вместо первичных кристаллогидратов типа портландита и высокоосновных гидросиликатов кальция C-S-H(II) с соотношением $\text{CaO/SiO}_2 > 1,5$ является проявлением химического эффекта в механизме действия указанных минеральных модификаторов. Данный химический эффект связан с пуццолановой активностью минеральных добавок МК, ВМК и РСАМ в цементных системах и обусловлен наличием в их минералогическом составе активных компонентов (реакционно-способных фаз с аморфизированной структурой или метастабильной кристаллической решеткой).

Обратная картина наблюдается при введении в цементные системы микрокальцита. Увеличение доли МКМ в комплексе минеральных добавок (АМД+МКМ) способствует повышению количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и высокоосновных ГСК C-S-H(II) (рис. 4 и 5б). При этом содержание низкоосновных ГСК C-S-H(I) изменяется по-разному: в составах с МК значительно снижается, а в составах с ВМК и РСАМ практически не изменяется (рис. 6б). Полученные результаты подтверждают относительную химическую инертность микрокальцита в цементных системах.

Наиболее высокое количество низкоосновных ГСК зафиксировано в составах с максимальным содержанием микрокремнезема (при доле МК в общей массе минерального комплекса (МК+ВМК+РСАМ+МКМ) – 100%) и составило 10,9 и 8,9 отн. ед. при дозировках суперпластификатора Melflux 0,5 и 1,5% от массы вяжущего (Ц+МД) соответственно, т.е. в 11 и 9 раз выше показателя контрольного состава без минеральных добавок. При этом установлен пороговый уровень концентрации МК, равный 50% от общей массы минеральных добавок, при превышении которого в фазовом составе цементного камня происходит резкое повышение количества C-S-H(I) (до 7,5 раз) (рис. 6а).

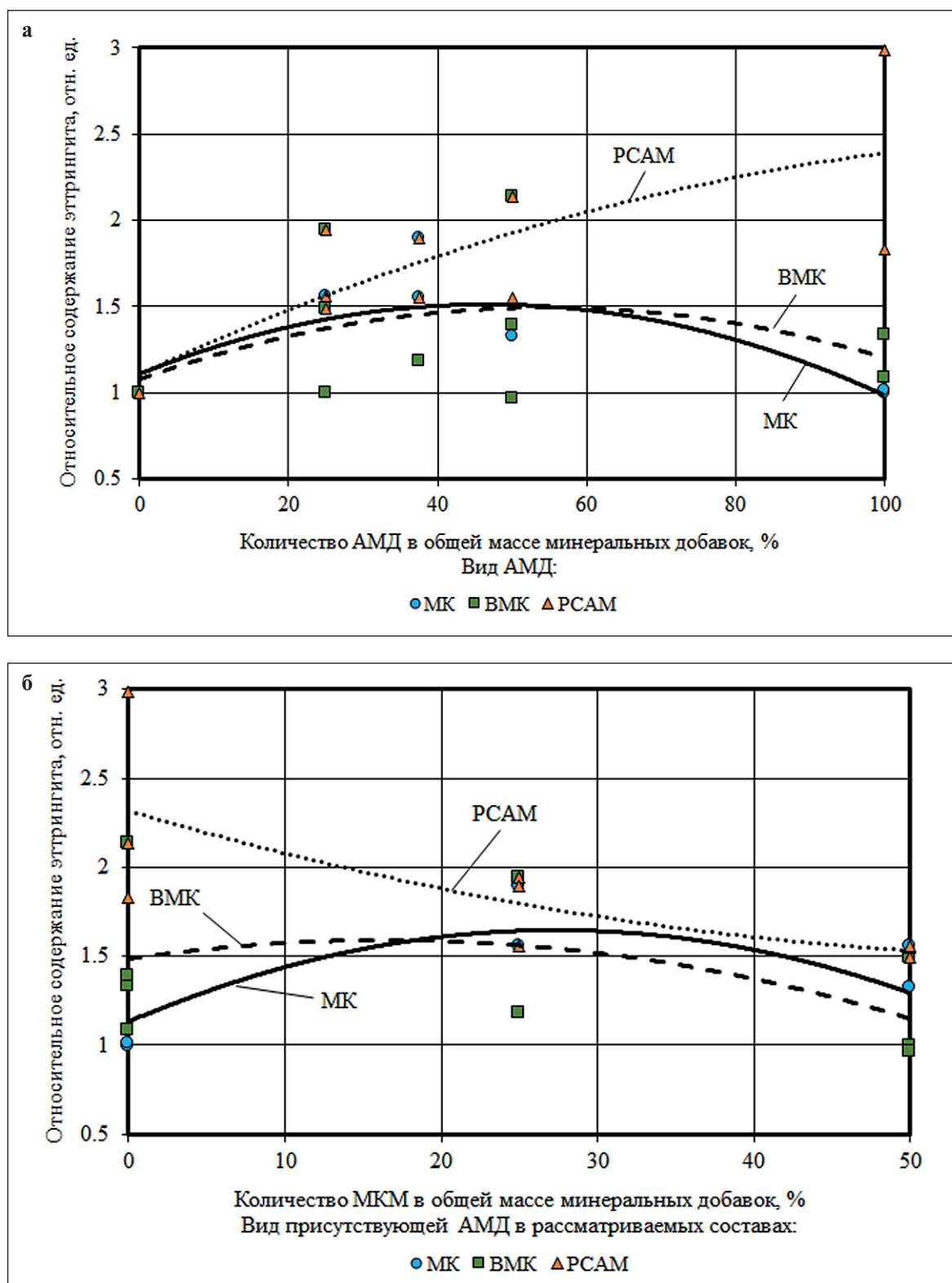


Рис. 3. Изменение относительного содержания этtringита в фазовом составе цементного камня в возрасте 28 суток (по отношению к контрольному составу) в зависимости от количества АД (а) и МКМ (б) в общей массе минеральных добавок

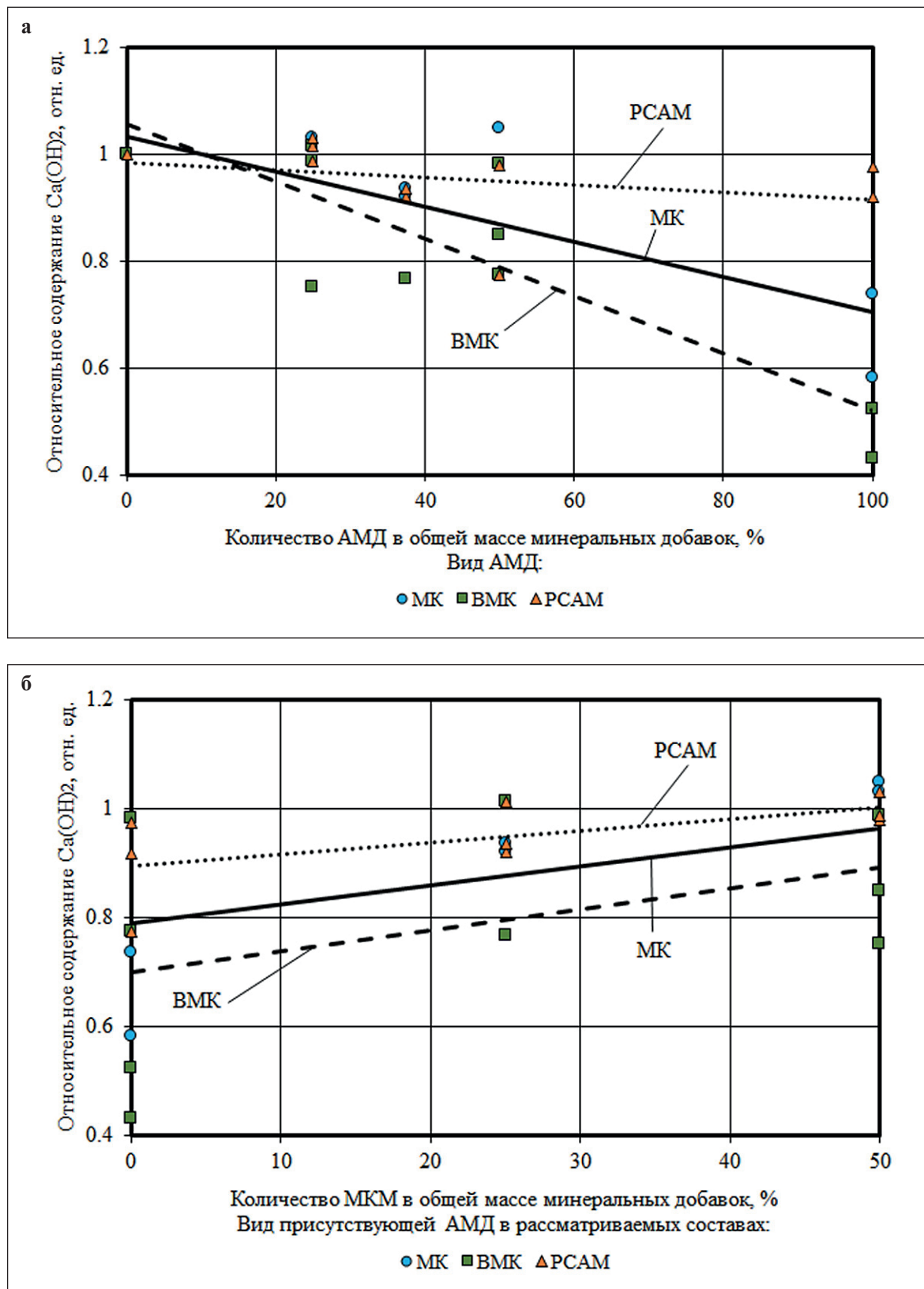


Рис. 4. Изменение относительного содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в фазовом составе цементного камня в возрасте 28 суток (по отношению к контрольному составу) в зависимости от количества АМД (а) и МКМ (б) в общей массе минеральных добавок

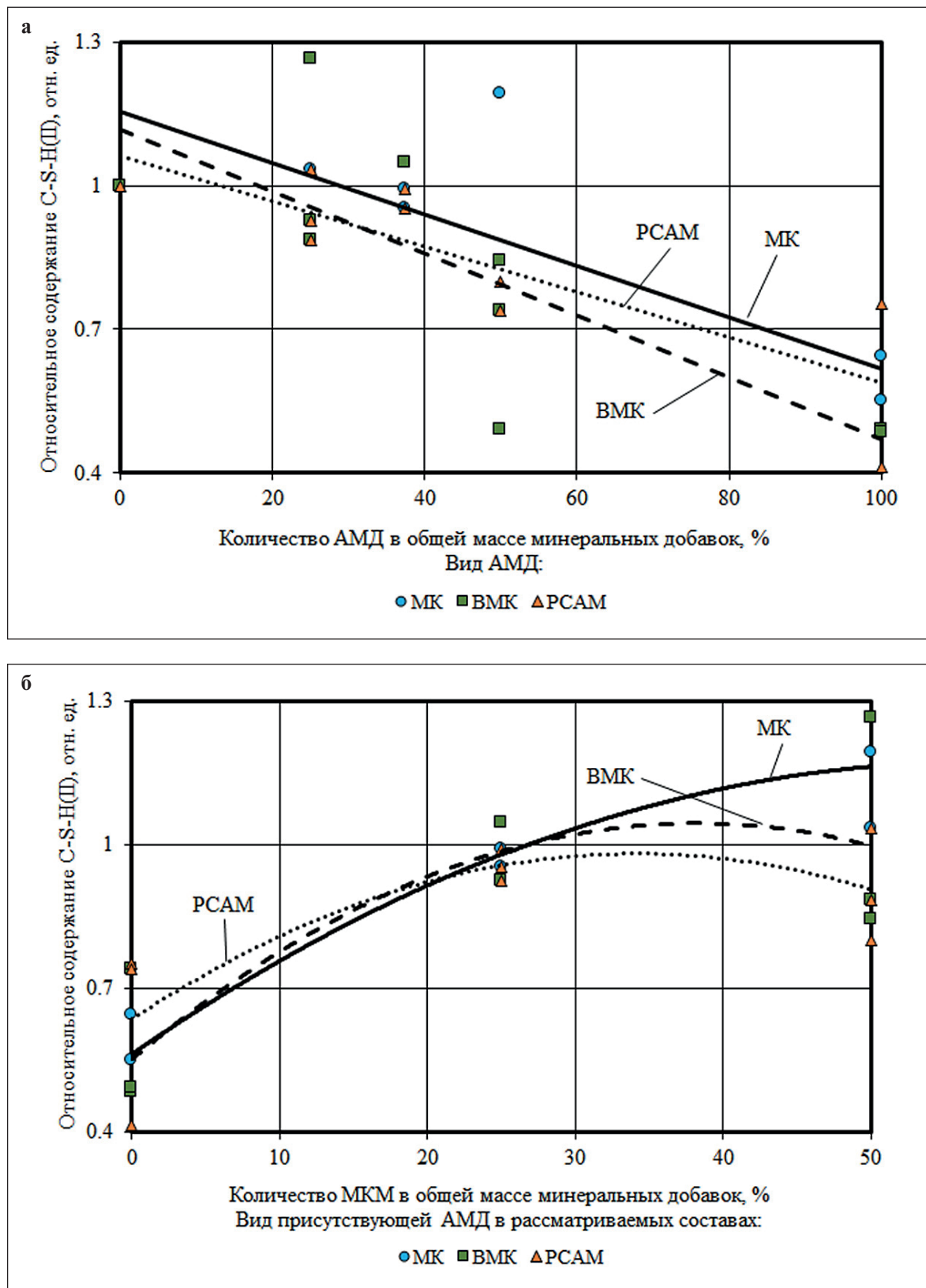


Рис. 5. Изменение относительного содержания высокоосновных ГСК C–S–H(II) в фазовом составе цементного камня в возрасте 28 суток (по отношению к контрольному составу) в зависимости от количества АМД (а) и МКМ (б) в общей массе минеральных добавок

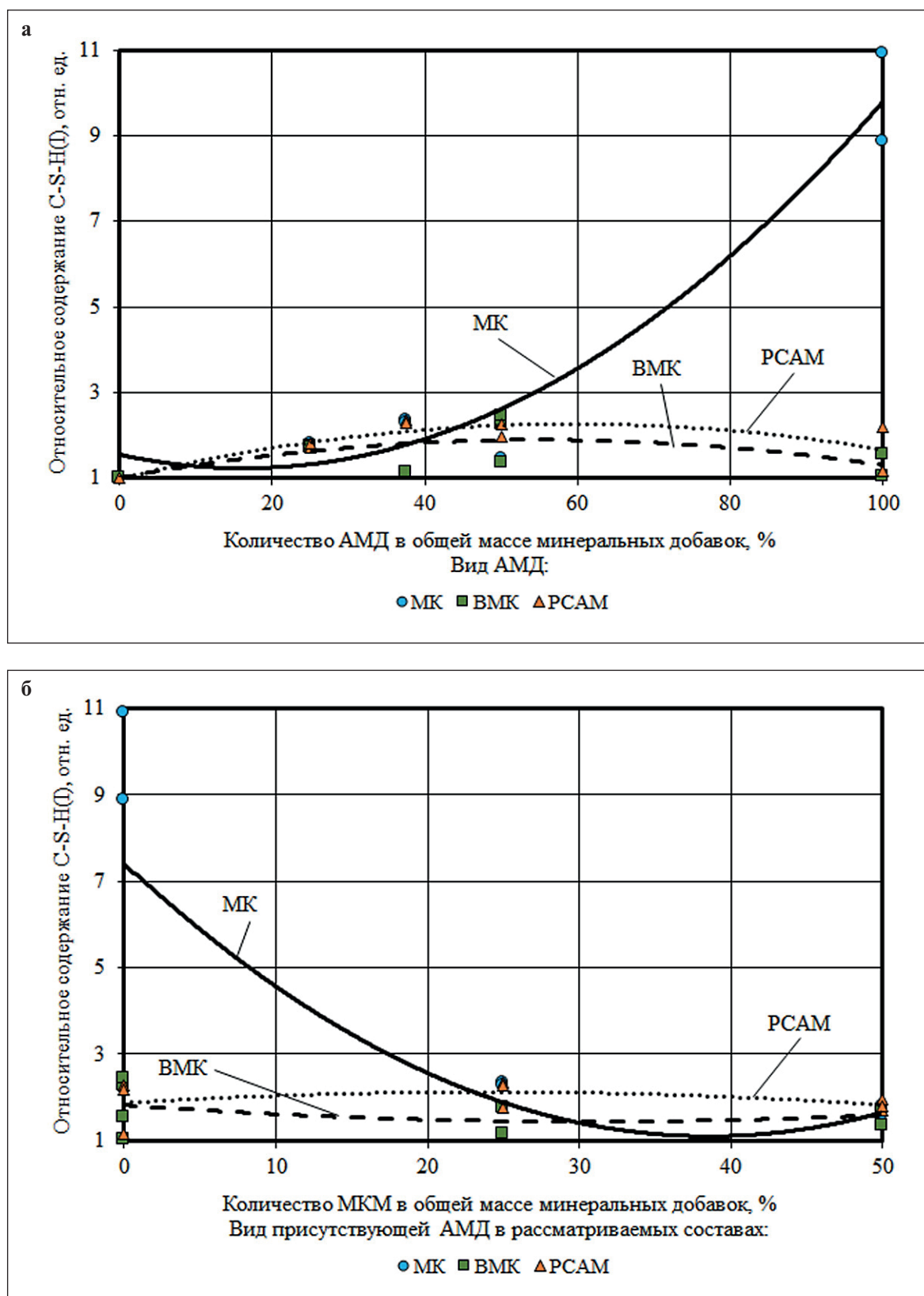


Рис. 6. Изменение относительного содержания низкоосновных ГСК C–S–H(I) в фазовом составе цементного камня в возрасте 28 суток (по отношению к контрольному составу) в зависимости от количества АМД (а) и МКМ (б) в общей массе минеральных добавок

Замена микрокремнезема метаксаолином, РСМ и их комплексами приводит к снижению содержания С-S-H(I) в фазовом составе цементного камня, при этом согласно рис. 6а оптимальное соотношение ВМК/РСМ, позволяющее уменьшить данный эффект, составляет 50/50 (% от общей массы комплекса МД). В частности, в цементных системах без микрокремнезема наиболее высокое содержание С-S-H(I), равное 2,3 отн. ед., имеет состав без микрокальцита с равной долей ВМК и РСМ (по 10% от общей массы вяжущего (Ц+МД)) и дозировкой суперпластификатора 1% от массы вяжущего. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что содержание низкоосновных ГСК в фазовом составе цементного камня напрямую зависит от количества аморфного кремнезема и удельной поверхности минеральной добавки, вводимой в рецептуру цементных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные исследования позволили получить следующие научные результаты:

1) установлены особенности фазового (минералогического) и гранулометрического состава 4 видов минеральных добавок (микрокремнезем, метаксао-

лин, расширяющий сульфаталюминатный модификатор и микрокальцит);

2) выявлено влияние типа и содержания минеральных добавок на степень гидратации пластифицированного портландцемента и фазовый состав цементного камня в возрасте 28 суток;

3) установлены эффективные модификаторы и их комплексы, позволяющие управлять параметрами структуры цементных композитов.

Использование индивидуальных и комплексных минеральных добавок на основе микрокремнезема, метаксаолина и РСМ дает возможность направленно влиять на содержание основных фаз цементного камня — этtringита, портландита, гидросиликатов кальция разной основности.

Таким образом, повышенная химическая активность МК, ВМК и РСМ в цементных системах, обусловленная наличием в структуре реакционноспособных минералов, наряду с особенностями гранулометрического состава (высокая дисперсность и узкий диапазон размеров частиц) свидетельствуют о потенциальной перспективности их применения в качестве минеральной подложки в составе фотокаталитических композиций «ядро — оболочка».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Gallus M., Akylas V., Barmpas F. et al. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NO_x abatement results. *Building and Environment*. 2015; 84: 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.10.032>
2. George C., Beeldens A., Barmpas F., Doussin J.F., Manganelli G., Herrmann H., Kleffmann J., Mellouki A. Impact of photocatalytic remediation of pollutants on urban air quality. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2016; 10(5): 2. <https://doi.org/10.1007/s11783-016-0834-1>
3. Yang L., Hakki A., Wang F., Macphee D.E. Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018; 222: 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.013>
4. Amor F., Baudys M., Racova Z., Scheinherrová L., Ingrisova L., Hajek P. Contribution of TiO₂ and ZnO nanoparticles to the hydration of Portland cement and photocatalytic properties of High Performance Concrete. *Case Studies in Construction Materials*. 2022; 16: e00965. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00965>
5. Janczarek M., Klapiszewski Ł., Jędrzejczak P., Klapiszewska I., Ślosarczyk A., Jesionowski T. Progress of functionalized TiO₂-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 430(3): 132062. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132062>
6. Фаликман В.Р. Нанопокрyтия в современном строительстве // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, №1. С. 5–11. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-1-5-11>
7. Тюкавкина В.В., Цырятьева А.В. Структура цементного камня, модифицированного нанодисперсной титаносодержащей добавкой // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. № 16. С. 597–601. <https://doi.org/10.31241/FNS.2019.16.122>
8. Лукyтцова Н.П., Пыкин А.А., Постникова О.А., Головин С.Н., Боровик Е.Г. Структура цементного камня с диспергированным диоксидом титана в суточном возрасте // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 11. С. 13–17. <https://doi.org/10.12737/22432>
9. Emeline A.V., Rudakova A.V., Sakai M., Murakami T., Fujishima A. Factors affecting UV-induced superhydrophilic conversion of TiO₂ surface. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013; 117(23): 12086–12092. <https://doi.org/10.1021/jp400421v>

10. Фаликман В.Р. Об использовании нанотехнологий и наноматериалов в строительстве. Часть 1 // Нанотехнологии в строительстве. 2009. Т. 1, № 1. С. 24–34.
11. Антоненко М.В., Огурцова Ю.Н., Строкова В.В., Губарева Е.Н. Фотокаталитически активные самоочищающиеся материалы на основе цемента. Составы, свойства, применение // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2020. № 3. С. 16–25. <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2020-5-3-16-25>
12. Li Y.-N., Chen Z.-Y., Bao S.-J., Wang M.-Q., Song C.-L., Pu S., Long D. Ultrafine TiO₂ encapsulated in nitrogen-doped porous carbon framework for photocatalytic degradation of ammonia gas. *Chemical Engineering Journal*. 2018; 331: 383–388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.119>
13. Henderson M.A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*. 2011; 66: 185–297. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>
14. Nakata K., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012; 13(3): 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
15. Тимохин Д.К., Геранина Ю.С. Диоксид титана как фотокатализатор в цементном бетоне // Научное обозрение. 2015. № 8. С. 46–50.
16. Хела Р., Боднарова Л. Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа TiO₂ в бетоне // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 77–81.
17. Фаликман В.Р., Вайнер А.Я. Новые высокоэффективные нанодобавки для фотокаталитических бетонов: синтез и исследование // Нанотехнологии в строительстве. 2015. Т. 7, № 1. С. 18–28. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-18-28>
18. Строкова В.В., Губарева Е.Н., Огурцова Ю.Н. Оценка свойств кремнеземного сырья как подложки в составе композиционного фотокаталитического материала // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2017. № 2. С. 6–12. <https://doi.org/10.12737/23819>
19. Wang D., Hou P., Stephan D., Huang S., Zhang L., Yang P., Cheng X. SiO₂/TiO₂ composite powders deposited on cement-based materials: Rhodamine B removal and the bonding mechanism. *Construction and Building Materials*. 2020; 241: 118124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118124>
20. Fatimah I., Prakoso N.I., Sahroni I., Miqdam Musawwa M., Sim Y.-L., Kooli F., Muraza O. Physicochemical characteristics and photocatalytic performance of TiO₂/SiO₂ catalyst synthesized using biogenic silica from bamboo leaves. *Heliyon*. 2019; 5(11): e02766. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02766>
21. Pal A., Jana T.K., Chatterjee K. Silica supported TiO₂ nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*. 2016; 76: 353–357. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.12.040>
22. Nedunuri S.S.S.A., Sertse S.G., Muhammad S. Microstructural study of Portland cement partially replaced with fly ash, ground granulated blast furnace slag and silica fume as determined by pozzolanic activity. *Construction and Building Materials*. 2020; 238: 117561. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117561>
23. Chand G., Happy S.K., Ram S. Assessment of the properties of sustainable concrete produced from quaternary blend of portland cement, glass powder, metakaolin and silica fume. *Cleaner Engineering and Technology*. 2021; 4: 100179. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100179>
24. Taoukil D., El meski Y., Lahlaoui M.L., Djedjig R., El bouardi A. Effect of the use of diatomite as partial replacement of sand on thermal and mechanical properties of mortars. *Journal of Building Engineering*. 2021; 42: 103038. <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.103038>
25. Балыков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Володин С.В. Рецептурно-технологическая эффективность осадочных пород различного состава и генезиса в цементных системах // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 1. С. 53–61. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-53-61>
26. Балыков А.С., Низина Т.А., Володин С.В. Оптимизация технологических параметров получения минеральных добавок на основе прокаленных глин и карбонатных пород для цементных систем // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 2. С. 145–155. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-145-155>
27. Низина Т.А., Балыков А.С. Построение экспериментально-статистических моделей «состав — свойство» физико-механических характеристик модифицированных дисперсно-армированных мелкозернистых бетонов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2016. № 45(64). С. 54–66.
28. Баженов Ю.М., Чернышов Е.М., Коротких Д.Н. Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические платформы // Строительные материалы. 2014. № 3. С. 6–14.

29. Рассохин А.С., Пономарев А.Н., Фиговский О.Л. Микрокремнеземы различных типов для высокопрочных мелкозернистых бетонов // Инженерно-строительный журнал. 2018. № 2(78). С. 151–160. <https://doi.org/10.18720/MCE.78.12>
30. Kocak Y. Effects of metakaolin on the hydration development of Portland–composite cement. *Journal of Building Engineering*. 2020; 31: 101419. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101419>
31. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Наномодифицирование цементных композитов на технологической стадии жизненного цикла // Нанотехнологии в строительстве. 2020. Том 12, № 3. С. 130–139. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139>
32. Balykov A.S., Nizina T.A., Volodin V.V., Kyashkin V.M. Effects of Calcination Temperature and Time on the Physical-Chemical Efficiency of Thermally Activated Clays in Cement Systems. *Materials Science Forum*. 2021; 1017: 61–70. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1017.61>
33. Le Saoût G., Lothenbach B., Hori A., Higuchi T., Winnefeld F. Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates. *Cement and Concrete Research*. 2013; 43: 81–94. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.011>
34. Carballosa P., García Calvo J.L., Revuelta D., Sánchez J.J., Gutiérrez J.P. Influence of cement and expansive additive types in the performance of self-stressing and self-compacting concretes for structural elements. *Construction and Building Materials*. 2015; 93: 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.113>
35. Lin R.-S., Wang X.-Y., Yi-Han. Effects of cement types and addition of quartz and limestone on the normal and carbonation curing of cement paste. *Construction and Building Materials*. 2021; 305: 124799. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124799>
36. Celik K., Hay R., Hargis C.W., Moon J. Effect of volcanic ash pozzolan or limestone replacement on hydration of Portland cement. *Construction and Building Materials*. 2019; 197: 803–812. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.193>
37. Nizina T.A., Balykov A.S., Korovkin D.I., Volodin V.V. Modified fine-grained concretes based on highly filled self-compacting mixtures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019; 481: 012048. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/481/1/012048>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Балыков Артемий Сергеевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия, artbalrun@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9087-1608>

Низина Татьяна Анатольевна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительных конструкций, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия, nizinata@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2328-6238>

Кяшкин Владимир Михайлович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физического материаловедения, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия, kyashkin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3413-247X>

Володин Сергей Валерьевич – студент, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия, svolodin12@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2018-4487>

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 05.09.2022; одобрена после рецензирования 04.10.2022; принята к публикации 06.10.2022.