

Коллоидно-химические аспекты стабилизации суспензий тонкодисперсных частиц титаната висмута для цементных систем

Светлана Васильевна Самченко , Ирина Васильевна Козлова , Ольга Викторовна Земскова ,
Марина Олеговна Дударева* 

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

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

АННОТАЦИЯ: Введение. Развитие строительной индустрии на современном этапе предполагает модифицирование уже известных традиционных строительных материалов нано- и тонкодисперсными добавками, которые могли бы придать строительным материалам на основе цемента новые уникальные характеристики, позволили бы управлять процессами структурообразования и, следовательно, создавать материалы с заранее заданными необходимыми свойствами. Добавки могут вводиться в состав цементного композита в процессе совместного помола с минералами цементного клинкера, в качестве одного из компонентов в составе сухой строительной смеси или в виде суспензии вместо воды затворения. Таким образом, возникает необходимость получения устойчивых к агрегации и оседанию суспензий тонкодисперсных частиц добавок. Таким образом, целью данной работы было получение стабилизированных суспензий тонкодисперсных частиц титаната висмута для цементных систем и исследование свойств полученного модифицированного цементного камня. **Материалы и методы.** В рамках данной работы проводили исследования по установлению оптимальной концентрации поликарбоксилатного пластификатора в водопроводной воде, необходимого для стабилизации суспензий тонкодисперсного титаната висмута при помощи сталагмометрического и кондуктометрического методов, была изучена седиментационная устойчивость полученных суспензий и влияние на нее ультразвукового воздействия, определены физико-механические характеристики цементного камня, модифицированного полученными суспензиями. **Результаты.** Для того чтобы установить оптимальную концентрацию пластификатора, необходимую для получения стабилизированных суспензий частиц титаната висмута, была определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) для пластификатора в суспензиях, в которых дисперсионной средой является водопроводная вода. Значение ККМ составило 1,3 г/л. После достижения данной концентрации в истинном растворе пластификатора начинается процесс образования мицелл. В мицеллярной форме пластификатор уже не обладает стабилизирующим эффектом на частицы добавки, следовательно, концентрация пластификатора должна быть ниже ККМ. Также было выявлено, что ультразвуковое воздействие повышает седиментационную устойчивость суспензий. Полученные стабилизированные суспензии использовались вместо воды затворения для получения модифицированных образцов цементного камня. Было выявлено повышение прочности при сжатии образцов цементного камня, полученных после введения тонкодисперсного титаната висмута в состав цементного композита в виде стабилизированных ультразвуковой обработкой водных суспензий с концентрацией тонкодисперсной добавки 10, 30 и 50 г/л в первые сутки с 24 до 33 МПа по сравнению с бездобавочным образом (на 13, 25 и 38% соответственно), а в марочном возрасте с 80 до 93 МПа (на 4, 9 и 16%). Аналогично, при модифицировании образцов цементного камня стабилизированными ультразвуком водно-полимерными суспензиями титаната висмута прочность при сжатии возросла максимально в первые сутки и третьи сутки твердения с 29 до 42 МПа (на 31, 38 и 45%) и с 53 до 70 МПа (на 28, 30 и 32%), соответственно, по сравнению с образцом цемента с пластификатором. **Заключение.** В результате проведенных в данной работе исследований была установлена ККМ поликарбоксилатного пластификатора, оптимальная для стабилизации тонкодисперсной добавки титаната висмута для цементных систем, подтверждена эффективность ультразвуковой обработки для достижения седиментационной устойчивости полученных суспензий добавки, установлено повышение прочностных характеристик модифицированных образцов цементного камня как в начальные сроки твердения, так и в марочном возрасте, что позволит рассматривать цементный композит с тонкодисперсным титанатом висмута в качестве основы для получения строительных материалов нового поколения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: тонкодисперсная добавка, пластификатор, титанат висмута, критическая концентрация мицеллообразования, агрегативная и седиментационная устойчивости, структурно-механический и энтропийный факторы агрегативной устойчивости, адсорбция, гелеобразные пленки, прочность.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Самченко С.В., Козлова И.В., Земскова О.В., Дударева М.О. Коллоидно-химические аспекты стабилизации суспензий тонкодисперсных частиц титаната висмута для цементных систем // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 5. С. 397–407. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-397-407>. – EDN: NZIENW.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие строительного материаловедения на современном этапе предполагает разработку широкого спектра новых конструкционных, отделочных, теплоизоляционных, ремонтных и других строительных материалов, которые бы превосходили по своим характеристикам традиционные материалы на основе бетона, керамики и металлов, древесного и полимерного сырья, были бы экологичны и безопасны для человека. К таким материалам, обладающим уникальными свойствами, можно отнести, например, «умные» материалы: самовосстанавливающиеся бетоны, фотокаталитические покрытия, различные по составу и строению многослойные композиты на основе полимеров, древесины и растительного сырья, углеродных структур, аэрогели [1–5]. Особая роль в процессе разработки и производства таких структур с уникальными характеристиками отводится модифицированию традиционных строительных материалов при помощи нано- и тонкодисперсных добавок, введение в состав которых даже в небольших количествах (до 5% масс.) способно существенно повлиять на свойства материала [6–8]. К примеру, введение в состав цементного композита наноразмерных частиц диоксида титана способно придать бетонной поверхности способность к окислению осевших на ней органических загрязнителей и оксидов азота за счет протекания фотокаталитических реакций и способность к самоочищению из-за увеличения гидрофильности поверхности [9, 10]. Углеродные наноструктурированные объекты увеличивают трещиностойкость бетона, повышают прочность и плотность цементного камня, выступая в качестве центров кристаллизации для гидратных новообразований в процессе твердения цементной пасты [11, 12]. Нано- и тонкодисперсные компоненты золы-уноса, молотый гранулированный доменный шлак, метакраин также интенсифицируют процессы гидратации основных минералов цементного клинкера, а за счет протекания пуццолановой реакции придают материалу повышенную коррозионную стойкость [13, 14].

Одним из факторов, определяющих повышение физико-механических характеристик цементного камня, модифицированного тонкодисперсной добавкой, является условие равномерного распределения частиц добавки в объеме цементного композита. Введение нано- и тонкодисперсного компонента в состав неорганического вяжущего может осуществляться при совместном помоле клинкера и частиц добавки, в качестве компонента в составе сухой строительной смеси, в виде суспензии вместо воды затворения. Все эти процессы, тем не менее, сопряжены с определенными трудностями, связанны-

ми, в первую очередь, с тем фактором, что тонкодисперсные частицы имеют высокоразвитую площадь поверхности и, следовательно, избыточную поверхностную энергию, что приводит к тенденции частиц образовывать агломераты. В случае приготовления суспензий, которые являются термодинамически неустойчивыми системами, частицы добавки самопроизвольно укрупняются и затем оседают, то есть происходит процесс разрушения — потеря дисперсной системой агрегативной и седиментационной (кинетической) устойчивости. В таком случае при затворении такой суспензией цемента уже нельзя будет говорить о равномерном распределении частиц добавки в объеме цементного композита. Таким образом, необходимо определенным образом добиться стабилизации суспензии частиц тонкодисперсной добавки, что впоследствии позволит получить цементный камень с повышенными физико-механическими, эксплуатационными, антикоррозионными и специальными свойствами.

Суспензии большинства тонкодисперсных добавок являются термодинамически неустойчивыми лиофобными коллоидными системами, которые быстро теряют агрегативную и седиментационную устойчивость, стремясь сократить площадь поверхности и уменьшить избыточную поверхностную энергию системы. Концепцию агрегативной устойчивости лиофобных коллоидных систем, формирование двойного электрического слоя и процессы адсорбции на поверхности коллоидных частиц хорошо объясняет теория ДЛФО, разработанная в 1935–1940 гг. советскими учеными Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау и независимо голландскими физиками Е. Фервеем и Дж. Овербеком. Поскольку в настоящее время нано- и тонкодисперсные объекты и варианты их применения в разнообразных областях науки и техники активно изучаются учеными многих стран, теория ДЛФО приобретает все большую актуальность, в частности, в строительной индустрии и особенно в строительном материаловедении [15–17].

Система является устойчивой, если существует баланс энергии отталкивания и притяжения. Энергия отталкивания убывает с расстоянием по экспоненциальному закону и учитывает электростатическую составляющую расклинивающего давления. Расклинивающее давление возникает при сильном уменьшении толщины пленки (прослойки) между двумя частицами дисперсной фазы при сближении в результате перекрывания их поверхностных слоев. Энергия притяжения обусловлена межмолекулярными силами притяжения Ван-дер-Ваальса. Она обратно пропорциональна квадрату расстояния между частицами.

Существует пять факторов агрегативной устойчивости: термодинамические (электростатический,

адсорбционно-сольватный и энтропийный) и кинетические (структурно-механический и гидродинамический).

Структурно-механический фактор состоит в формировании на поверхности частиц прочных пленок из адсорбированных на коллоидных частицах поверхностно-активных веществ и высокомолекулярных соединений, препятствующих коагуляции частиц при их сближении. Данный фактор можно назвать одним из определяющих для процесса стабилизации суспензий частиц добавок для цементных систем, для чего применяются стабилизирующие полимерные химические соединения, которые способствуют повышению агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсной системы. Такие соединения представляют собой поверхностно-активные вещества (ПАВ) дифильного строения, то есть имеют в составе своей структуры гидрофильную и длинную гидрофобную неполярную углеводородную часть. В силу особенностей строения молекулы ПАВ способны адсорбироваться на поверхности частиц добавки, формируя на их поверхности объемный упругий слой, который служит структурно-механическим барьером, препятствующим коагуляции и дальнейшему оседанию частиц. При агрегации частиц происходит процесс самоорганизации, сопровождающийся формированием агломератов, при этом, с точки зрения термодинамики, происходит понижение энтропии системы. Следовательно, внесение ПАВ в суспензию добавки не только усиливает структурно-механический компонент, но также приводит к повышению энтропийного фактора агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсной системы, способствуя стабилизации суспензии, и, в результате, равномерному распределению частиц добавки в объеме цементного композита, и, следовательно, получению более плотной и прочной структуры цементного камня с улучшенными физико-механическими и специальными свойствами.

Таким образом, необходимо правильно выбрать пластификатор и его концентрацию для получения устойчивой к коагуляции и седиментации суспензии тонкодисперсного компонента за счет активации структурно-механического и впоследствии энтропийного фактора устойчивости суспензии.

В соответствии с вышесказанным, была сформулирована цель исследования, которая заключается в получении стабилизированных суспензий тонкодисперсных частиц титаната висмута для цементных систем и исследовании свойств полученного модифицированного цементного камня.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования являются стабилизированные суспензии титана висмута, используемые для цементных систем. Предмет исследования — коллоидно-химические аспекты стабилизации суспензий тонкодисперсного титаната висмута.

В работе использовались следующие материалы:

- синтезированная тонкодисперсная добавка титаната висмута, полученная на основе системы $\text{TiO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$ по цитратному методу;
- поликарбоксилатный пластификатор Melflux 5581F (BASF, Германия) (далее — Sp) для стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута;
- цемент ЦЕМ 0 ООО «Холсим (Рус) Строительные Материалы», химический и минералогический состав которого представлен в табл. 1 и 2.

Синтез добавки титаната висмута осуществлялся по методике совместного осаждения солей титана и висмута в растворе лимонной кислоты, схожей с классическим цитратным методом Печини [18]. Для получения частиц добавки использовались тетрахлорид титана (ос.ч., $\rho(\text{TiCl}_4) = 1,72 \text{ г/мл}$), оксид висмута (99,99%), раствор соляной кислоты (1:1), кислота лимонную моногидрат. Необходимое количество тетрахлорида титана вносили в ледяную

Таблица 1

Химический состав клинкера ООО «Холсим (Рус) Строительные Материалы»

Компоненты	ППП	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O
Клинкер	1,12	63,89	20,63	5,62	5,15	3,68	0,59	1,36

Таблица 2

Минералогический состав клинкера ООО «Холсим (Рус) Строительные Материалы»

Содержание минералов, %			
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
63,0	11,0	6,00	15,00



Рис. 1. Фотография добавки титаната висмута непосредственно после синтеза

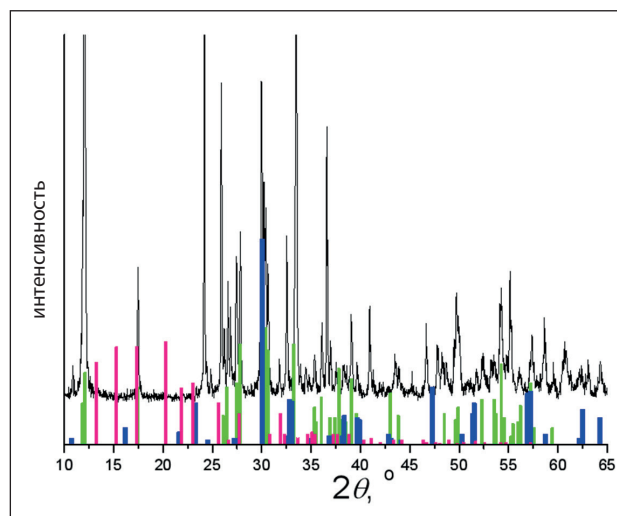


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ добавки титаната висмута: ■ экспериментальные данные; ■ $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$; ■ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; ■ $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

дистиллированную воду при постоянном перемешивании для образования продуктов гидролиза TiOCl_2 (раствор 1). Соответствующее количество оксида висмута растворяли в соляной кислоте, добавляли в этот раствор необходимое количество лимонной кислоты и медленно добавляли к раствору (1) при интенсивном перемешивании в течение 30 минут для гомогенизации. Полученный раствор выпаривали на водяной бане при 100°C до образования желтого гелеобразного остатка, который подвергали разложению в муфельной печи при 400°C (15 минут) до выгорания органической составляющей, а затем отжигали в муфельной печи при температуре 700°C до формирования конечного тонкодисперсного хлопьеобразного продукта реакции (рис. 1).

Фазовый состав добавки титаната висмута изучали при помощи рентгенофазового анализа, который проводили с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE Bruker AXS $\text{Cu}_{K\alpha}$ – излучения (графитовый монохроматор), $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$. Рентгенограммы обрабатывали при помощи программного обеспечения Match.

Из вида представленных на рис. 2 рентгенограмм можно заключить, что значение углов 2θ и интенсивностей синтезированной добавки соответствует штрих-рентгенограмме $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ из базы данных JCPDS-ICDD PDF-2. Таким образом, установлено, что преобладающей фазой является титанат висмута состава $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (PDF#83-0673) однако присутствуют также фаза состава $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (PDF#72-1019) со структурой перовскита и метастабильная [19, 20] фаза состава $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (PDF#32-0118) со структурой пирохлора.

Следующим шагом в данном исследовании было получение стабилизированной суспензии частиц добавки титаната висмута. Для получения стабилизированной суспензии необходимо определить количество пластификатора, способного обеспечить устойчивость данной суспензии к процессам агрегации и седиментации. В соответствии с исследованиями, описанными в работе [21], были проведены исследования по установлению критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для выбранного пластификатора в водопроводной воде. ККМ определяли двумя способами: по изменению поверхностного натяжения (сталагмометрический метод) и кондуктометрическим методом.

Определение поверхностного натяжения сталагмометрическим методом (метод счета капель) основано на сравнении количества капель исследуемого раствора и стандартной жидкости (водопроводная вода), вытекающих из сталагмометра.

Для сильно разбавленных растворов пластификатора S_p поверхностное натяжение рассчитывали по формуле:

$$\sigma(S_p) = \sigma(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})/n(S_p), \quad (2)$$

где $\sigma(\text{ПАВ})$ – поверхностное натяжение исследуемого раствора ПАВ, Н/м;

$\sigma(\text{H}_2\text{O})$ – поверхностное натяжение растворителя, Н/м;

$n(\text{H}_2\text{O})$ – число капель растворителя;

$n(S_p)$ – число капель исследуемого раствора пластификатора.

По полученным данным строились изотермы поверхностного натяжения пластификатора, точка излома на которых соответствует ККМ.

Измерения электропроводности раствора пластификатора с помощью кондуктометра осуществляли путем погружения детектора прибора в подготовленные растворы пластификатора на уровень 3–4 см и после установления постоянного показателя на дисплее фиксировали значение электропроводности раствора. По полученным данным строили графики зависимости логарифма электропроводности от логарифма концентрации. Излом на кривой концентрационной зависимости соответствует точке ККМ.

Для усиления стабилизирующего действия пластификатора и его адсорбционной способности на поверхности частиц титаната висмута проводилась ультразвуковая обработка (УЗО) суспензий титаната висмута, содержащего пластификатор, на приборе УЗДН-1. Параметры диспергирования: частота ультразвуковых колебаний – 44 кГц, температура термостатирования $-25 \pm 2^\circ\text{C}$, время диспергирования – 20 минут.

Были проведены исследования по установлению седиментационной устойчивости суспензий титаната висмута без УЗО и с применением УЗО, а также в присутствии пластификатора. Исследованию подлежали суспензии с концентрацией титаната висмута 10, 30, 50 г/л. Подготовленные суспензии переливали в цилиндры и наблюдали за процессом оседания частиц.

Для оценки прочностных характеристик цементного камня готовили образцы-кубики со сторонами $20 \times 20 \times 20$ мм в аттестованных формах 6ФК-20. Навеска цемента затворялась стабилизированными суспензиями вместо воды затворения. Твердение образцов проводилось в воздушно-влажностных условиях, после чего образцы испытывались на прочность на сжатие на лабораторном гидравлическом прессе Controls.

Изучение процесса гидратации цементных зерен проводили на термоанализаторе «SDT Q-600» (США)

с помощью дифференциально-термического и термобариметрического методов анализа в воздушной атмосфере в интервале температур 25 ч 900°C . Скорость изменения температуры составляла $\nu = 10^\circ/\text{мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стабилизирующее действие пластифицирующей добавки проявляется, главным образом, в действии структурно-механического фактора, проявляющегося в формировании на поверхности тонкодисперсных частиц прочных гелеобразных пленок пластификатора, обуславливающих, тем самым, их стабилизацию. Стабилизированные частицы равномерно распределяются в объеме как дисперсионной среды, так и в объеме цементного камня. Однако существует ограничение: стабилизирующая добавка не должна вводиться в суспензию с концентрацией, превышающей значение ККМ. Иначе между молекулами стабилизатора начинается происходить процесс мицеллообразования, то есть истинный раствор ионогенного ПАВ переходит в мицеллярный, с образованием классических шарообразных, а затем цилиндрических и дискообразных мицелл. В этом случае стабилизирующее действие пластификатора проявляться не будет. Более подробно этот аспект освещен в работе [21]. Таким образом, первым этапом данного исследования было определение ККМ стабилизатора Sp в водопроводной воде при помощи сталагмометрического метода, для чего готовили серию растворов стабилизатора концентрацией 2,5; 2; 1,5; 1,3; 1,13; 1; 0,89; 0,76; 0,63; 0,31; 0,16; 0,078; 0,039 г/л.

На основании полученных данных строили изотерму поверхностного натяжения пластификатора в координатах $\sigma = f(C^v)$, где ν – это стехиометрический коэффициент электролита (рис. 3а). Для выбранного пластификатора Sp $\nu = 2$, т.к. число

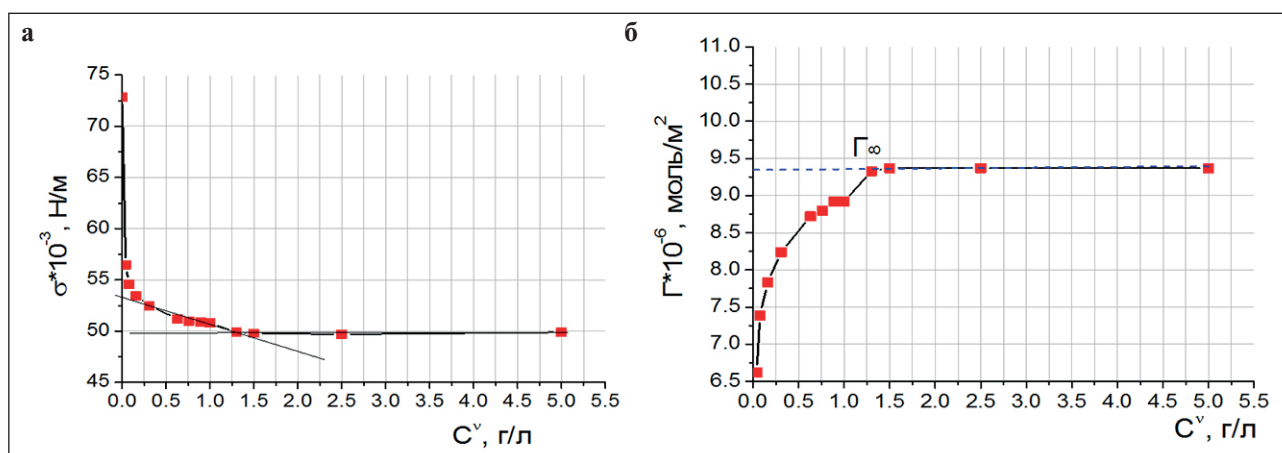


Рис. 3. Изотерма поверхностного натяжения (а) и гиббсовской адсорбции (б) пластификатора Sp

положительных и отрицательных ионов оказывает равным 1. Также по результатам расчетов, полученных из изотерм для пластификатора, находили значения гиббсовской адсорбции и строили график в координатах $\Gamma = f(c'')$ (рис. 3б).

Излом на изотерме соответствует ККМ пластификатора S_p , которая соответствует значению 1,3 г/л, а предельная гиббсовская адсорбция составляет $\Gamma = 9,3$ моль/м². Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что пластификатор способен не только адсорбироваться на границе раздела фаз вода-воздух, но и адсорбироваться на поверхности частиц добавки, усиливая структурно-механический фактор стабилизации суспензии.

Точку ККМ пластификатора определяли при помощи кондуктометрического метода, измеряя удельную электропроводность серии приготовленных растворов с последующим построением логарифмической зависимости $\lg(\kappa) = f(\lg C)$ (рис. 4), излом на которой также соответствует точке ККМ пластификатора.

Значение ККМ пластификатора, полученное при помощи кондуктометрического метода, также находится в области 1,3 г/л, что хорошо согласуется с данными сталагмометрического метода.

Таким образом, из данных, полученных при помощи сталагмометрического и кондуктометрического методов, можно заключить, что значение ККМ соответствует значению 1,3 г/л. Для стабилизации тонкодисперсной добавки значение концентрации выбранного пластификатора S_p не должно превышать эту величину, поэтому для дальнейших исследований было выбрано значение концентрации S_p ниже области ККМ, которое составляет 1,2 г/л.

Для стабилизации частиц тонкодисперсного компонента в объеме дисперсионной среды проводилась

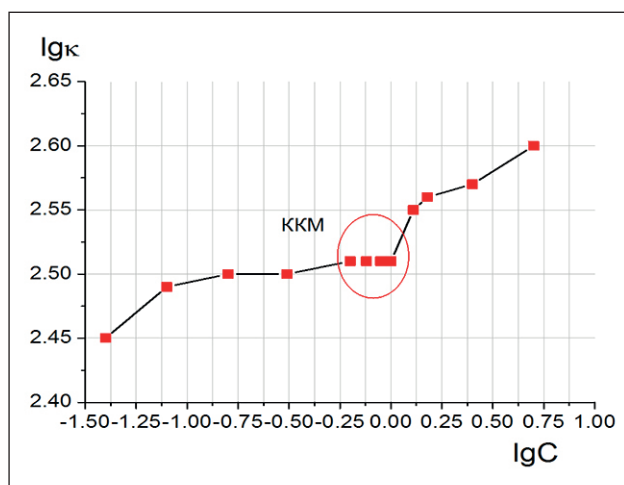


Рис. 4. Зависимость электропроводности от концентрации растворов пластификатора S_p

ультразвуковая обработка суспензий, которая способствует дополнительному измельчению частиц, разделению сформированных агломератов, а также улучшению процесса адсорбции макромолекул пластификатора на поверхности частиц титаната висмута.

Для того чтобы подтвердить возможность стабилизации частиц добавки титаната висмута при помощи пластификатора, проводили оценку седиментационной устойчивости суспензий. В табл. 3 представлены данные о скорости оседания частиц титаната висмута в водной и водно-полимерной средах с применением ультразвуковой обработки и без нее.

Процесс оседания частиц добавки в водной дисперсионной среде можно условно разделить на три основных периода. В течение первого периода на дно цилиндра оседают наиболее крупные и тяжелые частицы, соответственно, происходит процесс разделения всей массы частиц на фракции. Поскольку оседание крупных частиц происходит очень быстро, то первым периодом можно пренебречь, в связи с чем в табл. 2 отсутствуют данные по нему. В рамках второго периода мелкая фракция тонкодисперсной фазы титаната висмута находится во взвешенном состоянии в объеме дисперсионной среды, в конце третьего периода наблюдается полное оседание частиц на дно цилиндра, дисперсионная среда становится прозрачной.

Проведенные исследования показали, что суспензии титаната висмута после УЗО более устойчивы, чем без УЗО. В связи с чем можно сделать вывод об эффективности ультразвуковой обработки суспензий тонкодисперсного компонента, которая значительно продлевает время оседания частиц. Также заметно, что с увеличением концентрации частиц скорость их оседания растет. Вероятно, это связано с тем фактором, что в более концентрированной суспензии число столкновений между частицами также выше, чем в разбавленной. Соответственно, более частые столкновения крупных частиц друг с другом и со стенками цилиндра приводят к их более быстрому оседанию, а более мелкие и легкие частицы оседают совместно с крупными.

С применением пластифицирующей добавки с концентрацией 1,2 г/л и УЗО было сложно оценить визуально скорость оседания частиц титаната висмута, через 14 суток не наблюдалось полного оседания частиц на дно цилиндра, можно было наблюдать постепенное разделение частиц на фракции по размерам (рис. 5).

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности стабилизации тонкодисперсной добавки титаната висмута при помощи комплексного подхода: применения пластифицирующей добавки и ультразвуковой обработки.

Таблица 3

Седиментационная устойчивость суспензии титаната висмута в водной среде

№	Способ гомогенизации суспензии	Концентрация суспензии, (г/л)	Период оседания частиц			
			II		III	
			Время оседания частиц, мин	Скорость оседания частиц, 10^{-5} м/с	Время оседания частиц, час-мин	Скорость оседания частиц, 10^{-5} м/с
1	Без УЗО	10	40	7,08	5-33	0,85
2		30	30	17,8	4-05	1,09
3		50	20	13,3	3-30	1,26
4	После УЗО	10	100	2,7	46-00	0,01
5		30	80	3,1	42-30	0,88
6		50	65	3,9	30-00	0,36

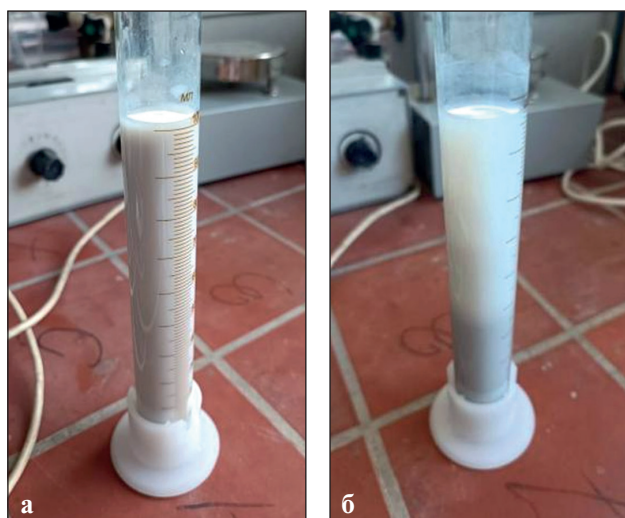


Рис. 5. Процесс седиментации частиц титаната висмута с концентрацией 50 г/л в суспензии, стабилизированных пластификатором ($C(Sp) = 1,2$ г/л) и УЗО: а) после УЗО; б) через 14 суток после УЗО

Макромолекулы пластификатора адсорбируются на поверхности тонкодисперсных частиц титаната висмута, формируя прочные плотные гелеобразные пленки, которые при сближении частиц препятствуют их слипанию, укрупнению и дальнейшему оседанию с разрушением дисперсной системы. Ультразвуковое воздействие способствует дополнительному дроблению частиц, интенсифицирует адсорбционные процессы закрепления стабилизатора на частицах, а также вносит вклад в проявление энтропийного фактора, заставляя стабилизированные частицы титаната висмута дольше находиться во взвешенном состоянии в объеме дисперсионной водно-полимер-

ной среды. В этом случае можно говорить о проявлении синергизма в изучаемой дисперсной системе.

Следующим этапом в рамках данного исследования было введение тонкодисперсной добавки в состав цемента и исследование его физико-механических характеристик (рис. 6).

Прочностные характеристики полученных образцов свидетельствуют о том, что тонкодисперсный титанат висмута, полученный по модифицированному цитратному методу, может рассматриваться в качестве структурообразующей добавки для цементных систем, интенсифицируя процессы гидратации зерен цементного клинкера и способствуя повышению прочности при сжатии.

Так, при введении тонкодисперсного титаната висмута в состав цементного композита в виде стабилизированных ультразвуковой обработкой водных суспензий с концентрацией тонкодисперсной добавки 10, 30 и 50 г/л (рис. 6а) наблюдается увеличение прочности при сжатии образцов в первые сутки с 24 до 33 МПа по сравнению с бездобавочным образцом (на 13, 25 и 38% соответственно), а в марочном возрасте с 80 до 93 МПа (на 4, 9 и 16%), то есть максимальный прирост прочности наблюдается в первые сутки твердения. Вероятно, это может объясняться тем фактом, что частицы титаната висмута, являясь инертной добавкой, которая не проявляет собственной гидравлической активности, являются подложкой для зарождения гидратных новообразований, формирующихся при гидратации минералов цементного клинкера, тем самым интенсифицируя гидратационные процессы, а также о равномерности распределения частиц добавки в объеме цементного композита. Аналогичная картина наблюдается для образцов цементного камня, полученных после затворения цемента стабилизи-

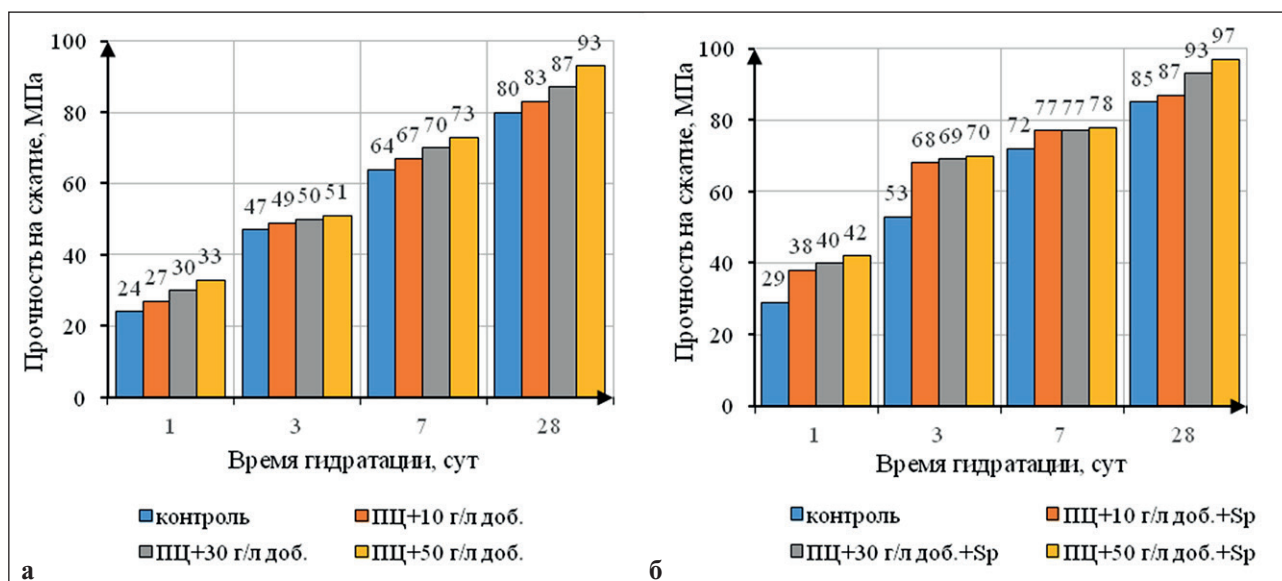


Рис. 6. Прочность при сжатии образцов с тонкодисперсной добавкой титаната висмута: а) без пластификатора; б) с добавлением 1,2 г/л пластификатора

ванными водно-полимерными суспензиями добавки после ультразвуковой обработки (рис. 6б). Максимальный прирост прочности при сжатии отмечается в первые и третьи сутки твердения, с 29 до 42 МПа (на 31, 38 и 45%) и с 53 до 70 МПа (на 28, 30 и 32%) соответственно по сравнению с образцом цемента с пластификатором.

Данный факт подтверждается результатами, полученными при помощи термоанализатора SDT Q-600. На основании термограмм, представленных в качестве примера на рис. 7, были получены данные, позволяющие построить графики зависимости потерь при прокаливании от времени гидратации образцов (рис. 8).

Из графиков, представленных на рис. 8, выявлено, что убыль массы при нагревании навески образцов цементного камня, модифицированных стабилизированными с помощью УЗО водными суспензиями частиц титаната висмута, увеличивается в процессе твердения и имеет максимальные значения при введении суспензии с концентрацией титаната висмута 50 г/л. Аналогичные процессы наблюдаются при затворении цемента водно-полимерными суспензиями с применением УЗО.

Таким образом, можно заключить, что применение комплексного подхода к стабилизации суспензий позволяет получить композит, обладающий более высокими значениями прочности как в начальные сроки твердения, так и в марочном возрасте, что позволит в дальнейшем рассматривать такие его характеристики, как биоцидность и фотокаталитическую активность, с целью получения строительного материала нового поколения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с результатами исследования, представленными в данной статье, при помощи сталагмометрического и кондуктометрического методов было определено оптимальное значение стабилизирующей добавки для тонкодисперсного титаната висмута: установлено значение ККМ для поликарбоксилатного суперпластификатора, которое составило 1,3 г/л. Таким образом, для стабилизации суспензий необходимо выбирать концентрацию пластификатора меньше точки ККМ.

Проведенные исследования по влиянию ультразвуковой обработки на стабилизацию суспензий и на скорость оседания частиц добавки в водной и водно-полимерной дисперсионной средах продемонстрировали, что данный вид воздействия на суспензии способствует более медленному процессу оседания частиц, который, вероятно, объясняется дроблением крупных частиц на более мелкие и распадом агломератов, а также интенсификации адсорбции макромолекул пластификатора на частицах добавки.

Исследования физико-механических свойств цементного камня, модифицированного стабилизированными суспензиями титаната висмута, свидетельствуют о повышении прочностных характеристик и более интенсивных гидратационных процессах в модифицированных образцах, что косвенно подтверждает равномерность распределения частиц добавки в объеме цементного камня.

На основании комплекса проведенных исследований можно заключить, что процесс стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута дости-

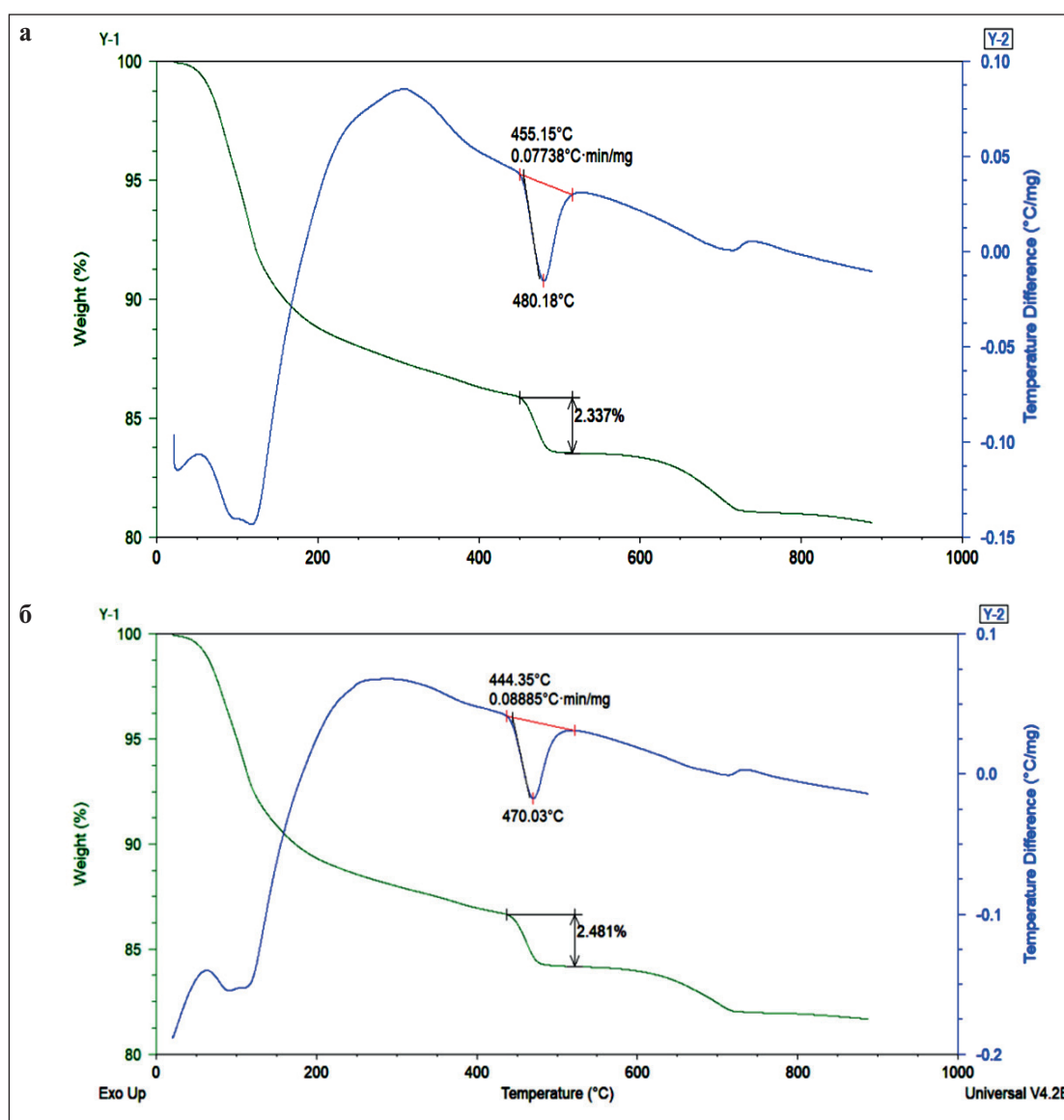


Рис. 7. Термограммы контрольного образца (а) и с добавкой титаната висмута 30 г/л (б) в 3 сут твердения с пластификатором

гается при помощи синергетического воздействия структурно-механического фактора, проявляющегося в результате формирования на поверхности частиц прочных гелеобразных пленок адсорбированного пластификатора, которые препятствуют слипанию частиц при их сближении с последующей седиментацией. Это приводит к разрушению дисперсной системы, а также энтропийного компонента, который способствует более длительному нахождению частиц во взвешенном состоянии в объеме дисперсионной среды из-за ультразвуковой обработки суспензии. Затворение цемента стабилизированными суспензиями с концентрацией тонкодисперсной добавки 10, 30 и 50 г/л приводит к повышению физико-механических характеристик цементного камня, что выражается

в увеличении прочности при сжатии образцов в первые сутки с 24 до 33 МПа по сравнению с бездобавочным образцом (на 13, 25 и 38% соответственно), а в марочном возрасте с 80 до 93 МПа (на 4, 9 и 16%). Максимальный прирост прочности при сжатии для цементных образцов, модифицированных водно-полимерными суспензиями, отмечается в первые и третьи сутки твердения с 29 до 42 МПа (на 31, 38 и 45%) и с 53 до 70 МПа (на 28, 30 и 32%), соответственно, по сравнению с образцом цемента с пластификатором.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности получения цементного композита, обладающего высокими эксплуатационными свойствами, и расширении базы строительных материалов нового поколения.

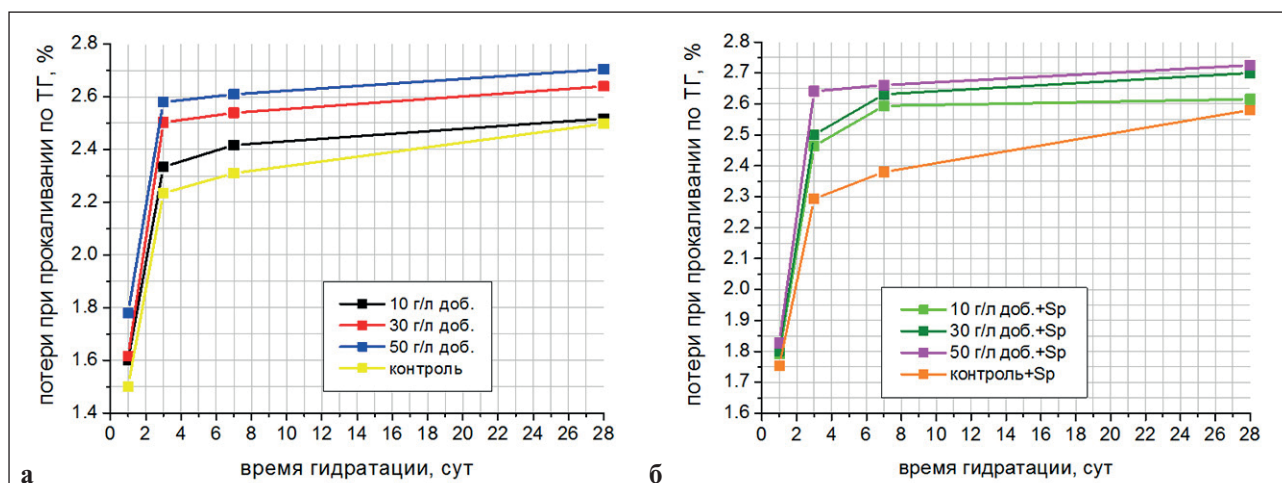


Рис. 8. Степень гидратации образцов цементного камня, модифицированных стабилизированными водными (а) и водно-полимерными (б) суспензиями титаната висмута

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Wang D., Zhang W., Han B. New generation of cement-based composites for civil engineering. *New Materials in Civil Engineering*. 2020: 777-795. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818961-0.00025-9>
2. Иноземцев А.С., Королев Е.В. Сравнительный анализ влияния наномодифицирования и микродисперсного армирования на процесс и параметры разрушения высокопрочных легких бетонов. *Строительные материалы*. 2017. 7. 11-15.
3. Luna M., Delgado J.J., Romero I., Montini T., Almoraima Gil M.L., Martınez-Lopez J., Fornasiero P., Mosquera M.J. Photocatalytic TiO₂ nanosheets-SiO₂ coatings on concrete and limestone: An enhancement of de-polluting and self-cleaning properties by nanoparticle design. *Construction and Building Materials*. 2022: 338. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127349>
4. Tan T.H., Shah S.N., Ng C.C., Putra A., Othman M.N., Mo K.H. Insulating foamed lightweight cementitious composite with co-addition of micro-sized aerogel and hydrogen peroxide. *Construction and Building Materials*. 2022: 360. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129485>
5. Stepina, I., Sodomon, M., Semenov, V., Kononov, G., Petukhov, V. Compatibility of modified heracleum Sosnovskiy cellulose-based material with some polymers. 2022: 56: 815-826. <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2022.56.73>
6. Eisa M.S., Mohamady A., Basiouny M.E., Abdulhamid A., Kim J.R. Mechanical properties of asphalt concrete modified with carbon nanotubes (CNTs). *Case Studies in Construction Materials*. 2022: 16. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00930>
7. Гришина А.Н., Королев Е.В. Био- и химическая стойкость наномодифицированного композиционного цементного камня, содержащего гидросиликаты металлов // Региональная архитектура и строительство. 2023. 1(54). 4-14. https://doi.org/10.54734/20722958_2023_1_4
8. Klapiszewska I., Ławniczak Ł., Balicki S., Gapiński B., Wiczerowski M., Wilk K.A., Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Ślosarczyk A. Influence of zinc oxide particles dispersion on the functional and antimicrobial properties of cementitious composites. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023: 24: 2239-2264. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.03.131>
9. Khannyra S., Luna M., Almoraima Gil M.L., Addou M., Mosquera M.J. Self-cleaning durability assessment of TiO₂/SiO₂ photocatalysts coated concrete: Effect of indoor and outdoor conditions on the photocatalytic activity. *Building and Environment*. 2022: 211. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2021.108743>
10. Xue Zhang X., Hui Li H., John T. Harvey J.T., Xiao Liang X., Ning Xie N., Ming Jia M. Purification effect on runoff pollution of porous concrete with nano-TiO₂ photocatalytic coating. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*. 2021: 101. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2021.103101>

11. Артамонова О. В., Славчева Г.С., Шведова М.А. Эффективность применения добавок нанотубулярной морфологии для модифицирования цементных систем // Неорганические материалы. 2020. 56(1). 110–116. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20010029>
12. Толчков Ю. Н., Михалева З.А., Ткачев А.Г. Модифицирование композитов строительного назначения углеродными наноструктурами // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2019. 25(1). 161–172. <https://doi.org/10.17277/vestnik.2019.01.pp.161-172>
13. Хунг Н.С., Ван Л.Т., Булгаков Б.И., Александрова О.В., Ларсен О.А. Влияние содержания золы-уноса на прочность бетонов на основе сульфатостойкого портландцемента // Промышленное и гражданское строительство. 2021. 1. 51–58. <https://doi.org/10.33622/0869-7019.2021.01.51-58>
14. Самченко С.В., Козлова И.В., Земскова О.В., Дударева М.О., Шубина Е.С. Сравнительный анализ способов модифицирования шлакопортландцемента ультрадисперсным компонентом // Техника и технология силикатов. 2020. 27(4). 113–120.
15. Sargam Y., Wang K. Influence of dispersants and dispersion on properties of nanosilica modified cement-based materials. Cement and Concrete Composites. 2021: 118. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103969>
16. Гувалов А.А., Кузнецова Т.В. Влияние модификатора на свойства цементных суспензий. Строительные материалы. 2013. 86–88.
17. Vatanparast H., Shahabi F., Bahramian A., Javadi A., Miller R. The Role of Electrostatic Repulsion on Increasing Surface Activity of Anionic Surfactants in the Presence of Hydrophilic Silica Nanoparticles. Scientific reports. 2018: 8: 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25493-7>
18. Dhage S.R., Kholam Y.B., Dhspande S.B., Potdar H.S., Ravi V. Synthesis of bismuth titanate by citrate method. Materials Research Bulletin. 2004: 39(13):1993–1998. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.07.014>
19. Пийр И.В. Катионзамещенные титнаты и ниобаты висмута с каркасной (типа пироклора) и перовскитоподобной слоистой структурами: кристаллохимические, электрические и магнитные свойства. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Сыктывкар. 2016.
20. Lelievre J., Marchet P. Structure and properties of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore type phase stabilized by lithium. Journal of Alloys and Compounds. 2018: 732: 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.128>
21. Samchenko S.V., Kozlova I.V., Zemskova O.V., Dudareva M.O. Methodological substantiation of the choice of a stabilizer for bismuth titanate fine particles suspensions. Nanotechnologies in construction. 2023: 15 (2): 97–109. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-97-109>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Самченко Светлана Васильевна – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, samchenko@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3523-593X>

Козлова Ирина Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, iv.kozlova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8269-5624>

Земскова Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, ov.zemskova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9500-2492>

Дударева Марина Олеговна – старший преподаватель кафедры Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, modudareva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6069-0256>

ВКЛАД АВТОРОВ

Самченко С.В., Козлова И.В. – научное руководство; итоговые выводы.

Козлова И.В., Земскова О.В. – концепция исследования.

Дударева М.О. – написание исходного текста; проведение экспериментальной части.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 17.08.2023; одобрена после рецензирования 22.09.2023; принята к публикации 28.09.2023.