Научная статья
УДК 691.542
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-481-492

CC BY 4.0

Влияние способов активации на структурно-технологические характеристики наномодифицированных цементных композиций

Наталья Олеговна Копаница[1], Ольга Викторовна Демьяненко[1], Анжелика Андреевна Куликова[1]*, Светлана Васильевна Самченко[2], Ирина Васильевна Козлова[2], Надежда Алексеевна Лукьянова[2]

[1] Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия
[2] Национальный исследовательский университет Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: lika.panda.19@gmail.com

АННОТАЦИЯ: Введение. В работе изучалось влияние наноразмерного диоксида кремния (SiO_2) на структурно-технологические характеристики наномодифицированных цементных композиций введенного совместно с активированной водой затворения. **Материалы и методы исследования.** Активация воды затворения осуществлялась посредством воздействия магнитного поля и ультразвукового воздействия. Для изучения способности сохранять свои свойства длительное время была изучена устойчивость суспензий диоксида кремния в активированной воде. Чтобы выяснить влияние активированной суспензии диоксида кремния на структуру и свойства композиционных материалов на основе цемента, были изучены физико-механические показатели исследуемых композиций. Также были проведены рентгеновский и дифференциально термический анализ затвердевшего активированного наномодифицированного цементного теста. **Результаты и обсуждение.** Положительная роль суспензии диоксида кремния в активированной воде была связана со снижением микронеоднородности затвердевшего цементного теста, обеспечением стабильности его физико-механических характеристик. На основании этих наблюдений был предложен механизм более эффективного включения наноразмерного диоксида кремния в процессы гидратации цемента, как за счет хемосорбции с $Ca(OH)_2$ в твердеющей цементной пасте, так и за счет топологического эффекта локализации наночастиц в дефектах и ультрамикропустотах кристаллизующейся дисперсной системы. **Заключение.** Результаты показывают, что суспензии диоксида кремния в активированной воде способны сохранять свои свойства длительное время. Показаны графические зависимости, свидетельствующие об эффективности использования активированной суспензии диоксида кремния в производстве цементных композитов. Это качество позволяет получать ремонтные составы с требуемыми свойствами при проведении строительных работ разного назначения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементные композиции, наномодификаторы, магнитная обработка, ультразвуковое воздействие, вода затворения.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке НИУ МГСУ в рамках конкурса 2022 года на проведение фундаментальных и прикладных исследований (НИР/НИОКР) научными коллективами организаций – членов Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» (договор № 12/К от 27.05.2022) в целях исполнения Программы развития НИУ МГСУ на 2021–2030 годы в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Копаница Н.О., Демьяненко О.В., Куликова А.А., Самченко С.В., Козлова И.В., Лукьянова Н.А. Влияние способов активации на структурно-технологические характеристики наномодифицированных цементных композиций // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 6. С. 481–492. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-481-492. – EDN: PFYSQZ.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время уделяется много внимания развитию нанотехнологий в различных сферах науки и техники. К перспективным нанодисперсным материалам относят нанокомпозиты на основе соединений кремния [1–3].

Активно изучается влияние наномодификации на структуру, фазовый состав и свойства материалов [4–6, 24–28]. Внедрение в систему элементов нано-

© Копаница Н.О., Демьяненко О.В., Куликова А.А., Самченко С.В., Козлова И.В., Лукьянова Н.А., 2022

технологии сопровождается целенаправленной инженерией молекул, новообразований, наноструктур, наносистем и нанообъектов [7, 8].

Наиболее часто наноразмерные частицы кремнезема рассматриваются в качестве стимуляторов роста в биотехнологиях для развития агропромышленного комплекса [9, 10].

Для строительной отрасли наноразмерные соединения кремния также представляют интерес [11–14]. Например, в работе [15] показано, что введение наноSiO_2 и наноAl_2O_3 в цемент при низкой относительной влажности (60% относительной влажности) и низком давлении воздуха (50 кПа, 60 кПа, 70 кПа) способствует уплотнению микроструктуры, увеличению степени гидратации цемента и улучшению прочности на изгиб и сжатие в отличие от образцов, не содержащих в своем составе нанокомпонентов.

Целью данной работы является установление влияния способов активации на структурно-технологические характеристики наномодифицированных цементных композиций посредством активации воды затворения воздействием магнитного поля и ультразвуковым воздействием.

Анализ показывает, что процессы гидратации и структурообразования цементного камня можно «активировать» путем воздействия на воду затворения. Это приводит к интенсификации процессов структурообразования, модифицированию структуры и свойств композиционных материалов. В [16, 17] отмечаются изменения структурных, оптических, кинетических, магнитных и других физико-химических свойств исследуемых цементных систем. Рассматривается влияние внешних воздействий (химическое, физическое) поля на компоненты дисперсной системы как на микроуровне – с позиций перестройки электронных оболочек, так и на макроуровне, где моделируются структурные макроскопические образования, а также при использовании различного рода нанодобавок на уровне формирования наноструктур в композиционных материалах [18, 19]. Несмотря на перспективность использования активированной воды, широкого применения в строительных технологиях она до настоящего времени не находит [20, 21]. Влияние магнитной активации воды затворения на свойства композитов с минеральной матрицей и на течение процессов их структурообразования связано как с изменением свойств самого объекта обработки, так и с интенсивностью и степенью перестройки структуры, а также с изменением степени гидратации цемента по твердой и жидкой фазам. В технологии повторной магнитной активации воды затворения, независимо от ее типа, одновременно происходит внесение в объект обработки дополнительного кислорода и воздействие магнитного поля, что стимулирует течение процессов с изменением энергонасыщенности воды в процессе обработки и выдержки ее после активации. Обработка жидкости вращающимся магнитным полем усиливает свое воздействие на молекулы в результате ориентационного действия, сводящееся к их соединению в комплексы. В жидкостях с полярными молекулами ориентационная поляризация выражается сильнее. Электростатическое поле является частным случаем электромагнитного поля, поэтому и явления, происходящие в жидкости под влиянием этого поля, будут аналогичными, т.к. магнитные моменты электронов взаимодействуют с внешним полем. В работе представлены сравнительные данные по оценке влияния различного содержания нано-SiO_2 режимов цикловой магнитной активации воды и цементной суспензии на прочностные характеристики ЦК и водопотребность цементного теста.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве вяжущих материалов использовался портландцемент ЦЕМ I 42,5Н Топкинского цементного завода ГОСТ 31108-2020.

Химический и минералогический составы клинкера портландцемента приведены в табл. 1.

В качестве модифицирующей добавки использовался диоксид кремния, полученный плазменно-дуговым методом [22, 23]. Для получения нанопорошка в качестве сырья использовался диатомит Камышловского месторождения Свердловской области в России. Характеристика наномодификатора диоксида кремния (SiO_2) приведена в табл. 2, микрофотография нано-SiO_2 и кривая распределения наночастиц SiO_2 по размерам представлены на рис. 1 и 2, соответственно.

Как видно из рис. 1, наночастицы SiO_2 полидисперсного распределения по размерам имеют харак-

Таблица 1
Портландцементный клинкер и его основные составляющие

Химический анализ портландцемента, %		Минералогический состав клинкера (основные составляющие фазы, %)	
CaO	61,9	C_3S	68,9
SiO_2	19,8		
Al_2O_3	4,6	C_2S	12,6
Fe_2O_3	3,0		
MgO	3,6	C_3A	6,0
SO_3	2,8	C_4AF	11,4
R_2O	0,9	CaO	1,1

Таблица 2
Основные характеристики наномодификатора (SiO_2)

Наименование показателя	Значение показателя
Внешний вид	Ультрадисперсный порошок, цвет серый
Массовая доля оксидов, %, не менее	
SiO_2	95,0
Fe_2O_3	0,11
Al_2O_3	0,17
CaO	0,25
R_2O	1,9
MgO	1,0
P_2O_5	1,0
SO_3	0,6
Массовая доля воды, % не более	3,0
Массовая доля потерь при прокаливании (п.п.п.), % не более	1,06
Удельная поверхность, $м^2/г$	38
Средний размер частиц, нм	40

терную сферическую форму и представлены в виде агломератов.

На основании данных микрофотографий, распределение наночастиц по размерам (не менее чем для 1000 частиц) оценивалось с использованием программного обеспечения iTEM (Olympus, Japan).

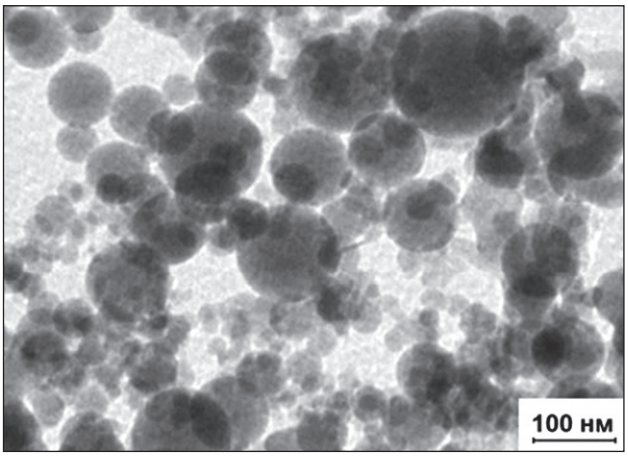

Рис. 1. **Микрофотография нанопорошка SiO_2**

Представленная на рисунке 2 диаграмма показывает, что наночастицы полученного порошка имеют распределение по размерам в диапазоне от 10 до 300 нм, но наибольшее их количество (82% об.) находится в интервале до 100 нм. Пик распределения приходится на частицы размерами 11–20 нм (13% об.) [24].

Характеристики используемых в работе наномодификаторов на основе SiO_2 (Ts – наноразмерные частицы; T – тонкодисперсные частицы) представлены в табл. 3.

При проведении экспериментальных исследований для затворения цемента использовалась вода, удовлетворяющая ГОСТ 23732-2011. Наномодификатор диоксида кремния вводился в воду перед тем, как она подвергалась активации в количестве 0,01–0,05 % от массы цемента.

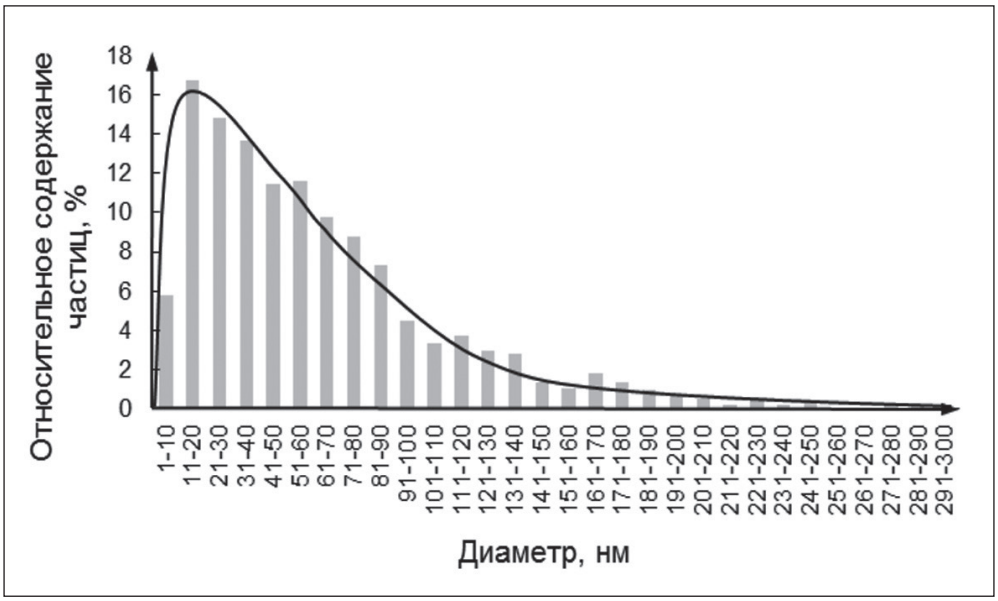

Рис. 2. **Диаграмма распределения наночастиц SiO_2 по размерам**

Таблица 3
Характеристики наномодификаторов

Характеристика	Удельная поверхность, м²/г	Средний размер частиц, нм
Ts10	10	45,00
Ts38	38	37,12
Ts59	59	48,34
T84	82,9	43,71
T90	92	41,50
T110	111	24,50
T140	140	22,61

Для активации воды затворения посредством воздействия магнитного поля использовалась установка, представляющая собой стойку с последовательно прилепленными к ней магнитными воронками (рис. 3).

Обработка воды затворения цементного теста осуществлялась в магнитной воронке в поле постоянного магнита. Одним циклом обработки воды считали прохождение воды через одну воронку, оснащенную магнитным полем.

После достижения необходимого количества циклов магнитной обработки воды цемент смешивался с водой затворения и наномодификатором до получения цементного теста нормальной густоты.

Активация воды затворения посредством ультразвукового воздействия проводилась в ультразвуковой ванне YAXUN YX-3560 30W/50W. Технические характеристики: мощность: 30/50 Вт; рабочая частота: 42 кГц; таймер: 1–30 минут (автоотключение). Вода затворения обрабатывалась 3 минуты при мощности 50 Вт. Подготовленная таким образом суспензия наномодификатора диоксида кремния использовалась для получения цементного теста нормальной густоты.

Исследования проводились на образцах-кубиках размерами 20×20×20 мм, изготовленных из цементного теста нормальной густоты, твердеющих в нормальных условиях (T = 18–20°C, W = 90–100%). Прочность при сжатии образцов оценивалась в 28 суток твердения. Для сравнительного анализа были исследованы модифицированные составы и контрольный портландцемент. Для каждого состава готовилось не менее 5 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов, коэффициент вариации не более 5%.

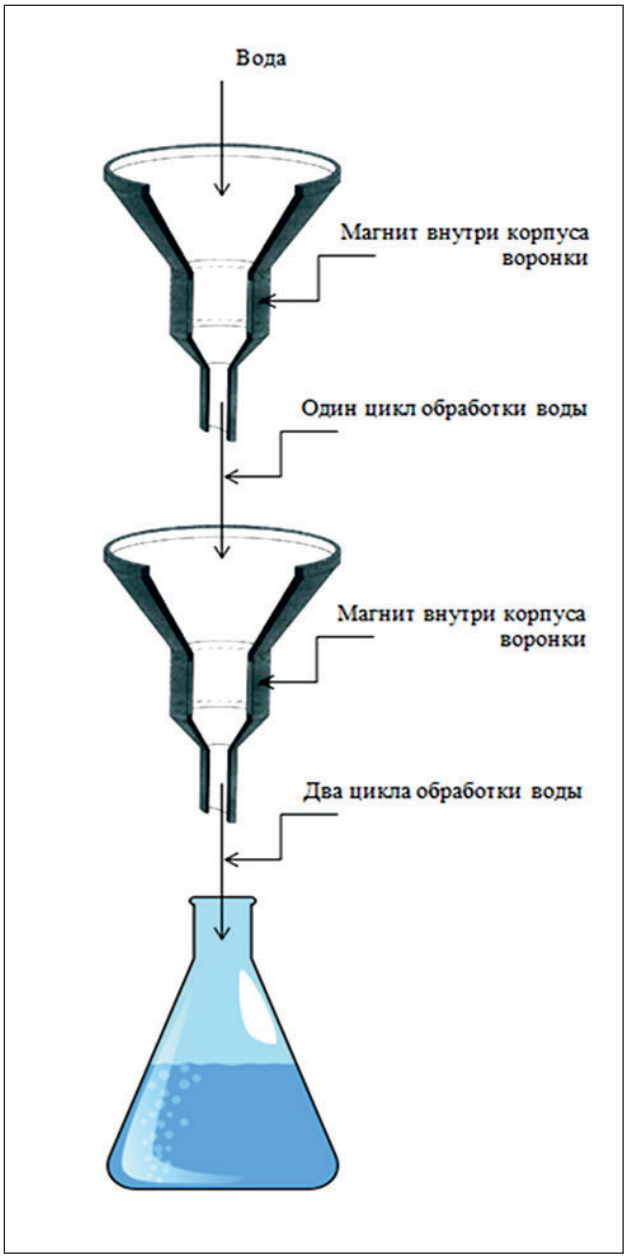

Рис. 3. **Схема магнитной активации воды затворения**

Методами рентгенофазового анализа и дериватографическим анализом определены продукты гидратации затвердевшей цементной пасты.

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре XRD – 6000 (Shimadzu, Япония) на CuKα-излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF-4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDERCELL 2,5.

Особенности фазовых превращений в цементной системе и изменение массы химически связанной воды определены дериватографическим анализом с помощью прибора STA 449 F3 Jupiter.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение и стабилизация суспензий наномодификатора диоксида кремния.

Для установления агрегативной устойчивости наномодификатора диоксида кремния (SiO_2) подготовленные растворы переливали в цилиндры объемом V = 100 см³ и наблюдали за процессом их седиментации. В ходе эксперимента уже через 50–70 мин после диспергирования начали оседать частицы с содержанием 0,05% наномодификатора, через 90 и 180 мин соответственно, 0,03% и 0,01% частиц наномодификатора. Следовательно, седиментация протекает быстрее всего в воде затворения, содержащей 0,05% наномодификатора диоксида кремния (SiO_2), а наиболее агрегативно устойчива вода затворения, содержащая 0,01 и 0,03% наномодификатора. Зависимость скорости осаждения наномодификатора диоксида кремния (SiO_2) от их концентрации показана на рис. 4.

Как видно из представленных данных (рис. 4), устойчивость систем при малых концентрациях наномодификатора (от 0,01 до 0,03%) соизмеримы, а в системах с концентрацией этих частиц от 0,04 до 0,05%, где использовалась вода затворения, активированная посредством воздействия магнитного поля, проявляют большую устойчивость. В системах, обработанных посредством ультразвукового воздействия, начинают оседать через 50 минут против 70 минут, фиксируемых для систем, активированных посредством воздействия магнитного поля.

Такая устойчивость систем вода – наномодификатор диоксид кремния (SiO_2), активированных посредством воздействия магнитного поля, может быть обусловлена усилением своего воздействия как на молекулы воды, так и на наночастицы SiO_2 в результате ориентационного действия, сводящееся к их соединению в аквакомплексы [$SiO_2 \cdot nH_2O$].

Ультразвуковое воздействие на систему вода – наномодификатор диоксид кремния (SiO_2) способствует диспергированию конгломератов SiO_2, а диполи воды, окружая отдельные частицы, имеющие активную поверхность, также образуют аквакомплексы, которые могут выступать как подложка для роста и зарождения кристаллгидратов.

Таким образом, можно заключить, что активирование систем вода – наномодификатор диоксид кремния (SiO_2) как посредством воздействия магнитного поля, так и ультразвуковым воздействием, являются эффективными приемами для получения активированной воды затворения, содержащей наноразмерные частицы.

Изучение влияния активированной воды затворения с наномодификатором диоксида кремния (SiO_2) на свойства цементного теста.

Для оценки влияния структурных характеристик наноSiO_2, способов получения наноразмерных частиц, рационального соотношения в системе «цемент-нанодобавка», условий равномерности распределения наночастиц в объеме цементного теста

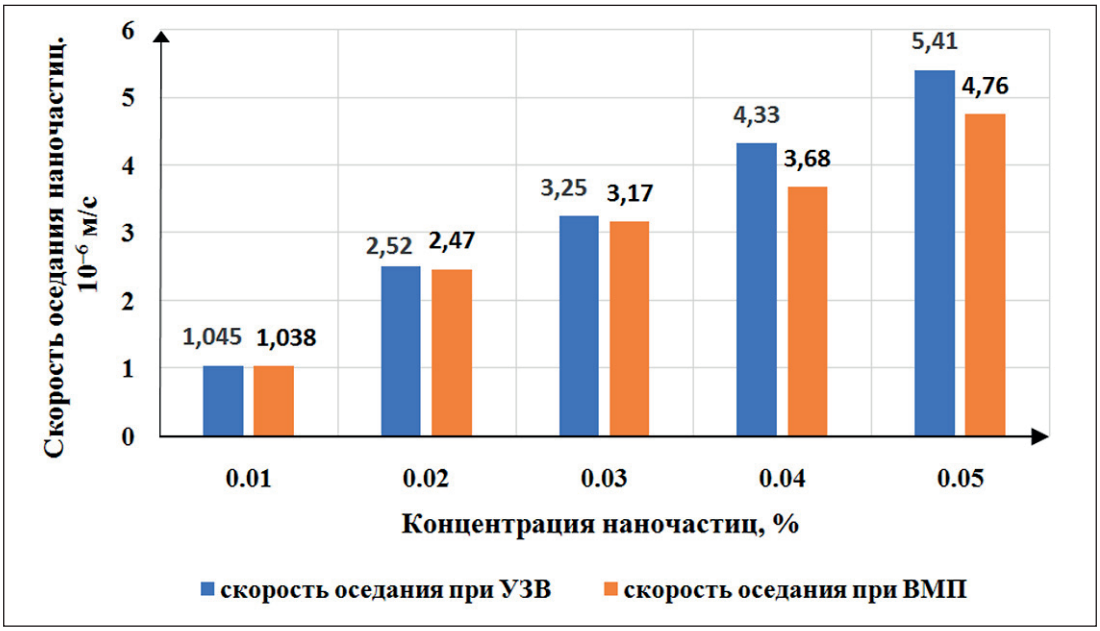

Рис. 4. **Зависимость скорости оседания частиц от концентрации наномодификатора диоксида кремния:**
1 – Активированная вода затворения посредством воздействия магнитного поля (ВМП); 2 – Активированная вода затворения посредством ультразвукового воздействия (УЗВ)

Таблица 4
Характеристики цементного камня с наноSiO$_2$

Номер образца	Образец	Содержание добавки, % от массы цемента	В/Ц	R^{28}сж, МПа		
				С водой затворения (1 способ)	В сухом состоянии (2 способ)	УЗВ (3 способ)
1.	Контрольный	0,00	0,270	68,1	68,1	72,2
2.	Цемент+Ts-10	0,01	0,275	68,3	68,8	74,0
3.	Цемент+Ts-10	0,02	0,275	74,1	75,3	76,0
4.	Цемент+Ts-10	0,03	0,275	76,0	76,5	81,0
5.	Цемент+Ts-10	0,04	0,280	77,0	76,8	82,1
6.	Цемент+Ts-10	0,05	0,280	76,7	77,0	83,0
7.	Цемент+Ts38	0,01	0,270	67,0	74,0	79,0
8.	Цемент+Ts38	0,02	0,265	74,2	81,0	79,8
9.	Цемент+Ts38	0,03	0,267	83,0	90,0	95,0
10.	Цемент+Ts38	0,04	0,270	84,0	93,7	95,3
11.	Цемент+Ts38	0,05	0,275	85,1	94,0	96,1
12.	Цемент+Ts59	0,01	0,275	69,0	69,9	84,0
13.	Цемент+Ts59	0,02	0,280	73,0	71,0	85,0
14.	Цемент+Ts59	0,03	0,285	71,0	71,8	86,6
15.	Цемент+Ts59	0,04	0,290	67,0	71,9	87,0
16.	Цемент+Ts59	0,05	0,290	71,0	72,6	87,1
17.	Цемент+T84	0,01	0,275	76,0	77,0	77,0
18.	Цемент+T84	0,02	0,280	75,0	81,0	77,1
19.	Цемент+T84	0,03	0,280	64,9	83,0	81,0
20.	Цемент+T84	0,04	0,285	77,0	83,9	80,1
21.	Цемент+T84	0,05	0,290	78,0	84,0	81,9
22.	Цемент+T90	0,01	0,280	64,6	77,0	73,0
23.	Цемент+T90	0,02	0,285	72,3	77,2	77,0
24.	Цемент+T90	0,03	0,285	75,2	77,3	83,8
25.	Цемент+T90	0,04	0,285	75,0	79,0	84,1
26.	Цемент+T90	0,05	0,290	76,0	81,0	85,0
27.	Цемент+T110	0,01	0,265	66,0	68,0	82,0
28.	Цемент+T110	0,02	0,265	70,0	72,0	83,0
29.	Цемент+T110	0,03	0,265	68,0	73,0	86,0
30.	Цемент+T110	0,04	0,275	65,0	69,0	86,6
31.	Цемент+T110	0,05	0,275	64,9	67,0	86,8
32.	Цемент+T140	0,01	0,270	68,0	71,0	84,0
33.	Цемент+T140	0,02	0,270	69,0	73,0	85,4
34.	Цемент+T140	0,03	0,270	69,9	73,3	88,0
35.	Цемент+T140	0,04	0,280	71,1	74,5	89,0
36.	Цемент+T140	0,05	0,285	73,0	74,9	89,1
37.	Цемент+$SiO_{2пл}$	0,01	0,270	64,0	69,0	71,0
38.	Цемент+$SiO_{2пл}$	0,02	0,270	67,0	64,0	69,0
39.	Цемент+$SiO_{2пл}$	0,03	0,270	82,0	87,0	90,0
40.	Цемент+$SiO_{2пл}$	0,04	0,270	85,0	88,0	93,5
41.	Цемент+$SiO_{2пл}$	0,05	0,280	86,0	89,0	94,1

и стабильности полученных характеристик проведены экспериментальные исследования.

Исследования проводились на образцах-кубиках размером 20×20×20 мм, изготовленных из цементного теста нормальной густоты с разным соотношением добавок. Содержание добавки наноSiO_2 варьировалось от 0,01 до 0,05% от массы цемента. Для исследований использовались наномодификаторы диоксида кремния с различными значениями удельной поверхности от 10 до 140 м^2/г. Для определения рационального способа введения добавок было исследовано три варианта:

- 1 способ – добавка предварительно смешивалась с водой затворения;
- 2 способ – добавка смешивалась с цементом до однородного состояния, после чего затворялась водой;
- 3 способ – добавка смешивалась с водой затворения, суспензия подвергалась УЗВ, после чего добавлялась и перемешивалась с цементом.

Образцы после формования твердели в нормальных условиях (T = 18–20°C, W = 90–100%). Прочность при сжатии образцов оценивалась в 28 суток твердения. Для каждого состава готовилось не менее 5 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов, коэффициент вариации не более 5%. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 4.

Анализ данных, представленных в табл. 4, показывает, что все исследуемые в работе виды наноSiO_2 обеспечивают повышение прочности цементного камня в 28 суток твердения от 2 до 38% по сравнению с контрольным образцом. Значимость эффекта зависит от изменяемых факторов. Увеличение удельной поверхности наноSiO_2 с 10 до 38 м^2/г влияет на повышение значения прочности на 32% по сравнению с контрольным образцом, но дальнейшее увеличение удельной поверхности не приводит к существенному повышению прочности цементного камня, что связано с увеличением водопотребности вяжущего, в связи с чем дальнейшие исследования проводились на наноSiO_2 (Ts38). Анализ полученных результатов, в зависимости от способа введения добавки, показывает наибольшую эффективность при смешивании добавки с цементом (повышение прочности модифицированного цементного камня составляет 38%), а также с ультразвуковой обработкой водной суспензии – до 41% по сравнению с контрольными образцами. При первом способе введения добавки отмечено, что частицы наноSiO_2 агломерируются, что препятствует равномерному распределению их по всему объему смеси и не дает значимого эффекта повышения прочности. Необходимо также отметить, что УЗВ водной суспензии с наноразмерным диоксидом кремния существенно не увеличивает прочность цементного камня, но технология производства смесей усложняется.

Оптимальное содержание добавки наноSiO_2 в цементных композициях составляет 0,03% от массы цемента [22, 24]. Из результатов, представленных в табл. 4, видно, что прирост прочности цементного камня в 28 суток твердения составляет 28% у состава 4 (содержание добавки 0,03%), 29,2% у состава 5 (содержание добавки 0,04%) и 30,7% у состава 6 (содержание добавки 0,05%).

Особенности фазовых превращений в цементной системе и изменение массы химически связанной воды в интервале температур от 20 до 1000°C определены дериватографическим анализом (ДТА). На рис. 5–6 представлены сравнительные дериватограммы контрольного и модифицированного образцов цементного камня с кривыми ТГ и ДСК.

На дериватограмме (рис. 5) контрольного образца цементного камня к 28 суткам твердения идентифицируются первый пик эндоэффекта при 109°C с потерей массы 8,63% за счет удаления свободной и, далее, слабосвязанной воды, площадь пика 366 Дж/г; пик эндоэффекта при температуре 100–120°C соответствует дегидратации C_2SH_2 $C_2S_3H_2$; эндоэффект (пик 460°C) с потерей массы 2,59% относится к дегидратации $CaOH_2$, гидросиликатов кальция типа C_2SH(B), C_2SH_2 площадь пика 76,59 Дж/г; эндоэффект (пик 696°C) с потерей массы 3,29% связан с дегидратацией высокоосновных гидросиликатов кальция: тоберморитоподобных фаз, C_2SH(C), C_2SH_2 и декарбонизацией $CaCO_3$.

В модифицированном образце цементного камня на дериватограмме (рис. 6) наблюдаются смещение эндоэффектов в сторону более высоких температур, первый пик эндоэффекта – при 115°C – предположительно может объясняться переходом слабосвязной воды в химически связанную. Увеличение площади пика до 380,6 Дж/г по сравнению с контрольным образцом свидетельствует об образовании большего количества наноструктурированных гидратных соединений. Эндоэффекты в интервале 440–490° с потерей массы 3,16% отвечают за удаление воды, связанной за счет частичной поверхностной гидратации исходного минерала, а эндоэффекты при температуре 700–800°C с потерей в массе 3,91% связаны с полной дегидратацией гидросиликата кальция типа CSH(I). Увеличение интенсивности и площади пиков свидетельствует об увеличении количества гидратных новообразований.

Сравнительный рентгенофазовый анализ продуктов гидратации контрольного цемента и цемента с Ts38 (рис. 7, 8) подтверждает образование новых кристаллических фаз в модифицированном цементном камне. Согласно данным рентгенофазового анализа, введение добавки наноSiO_2 активизирует

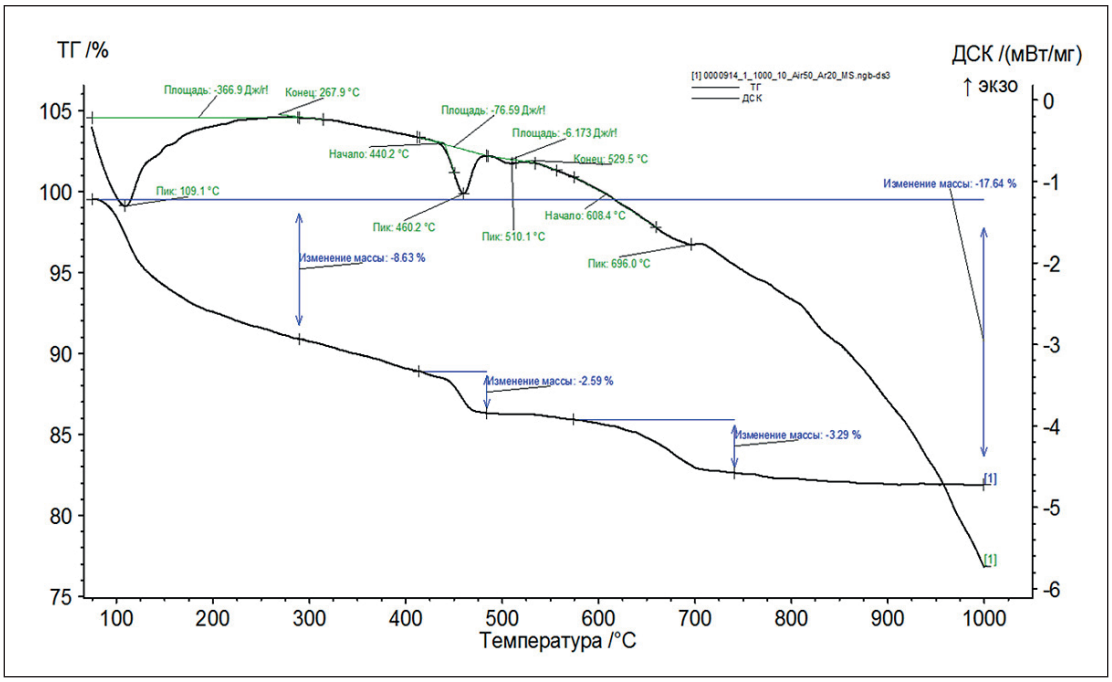

Рис. 5. **Дериватограмма контрольного образца цементного камня в 28 суток твердения**

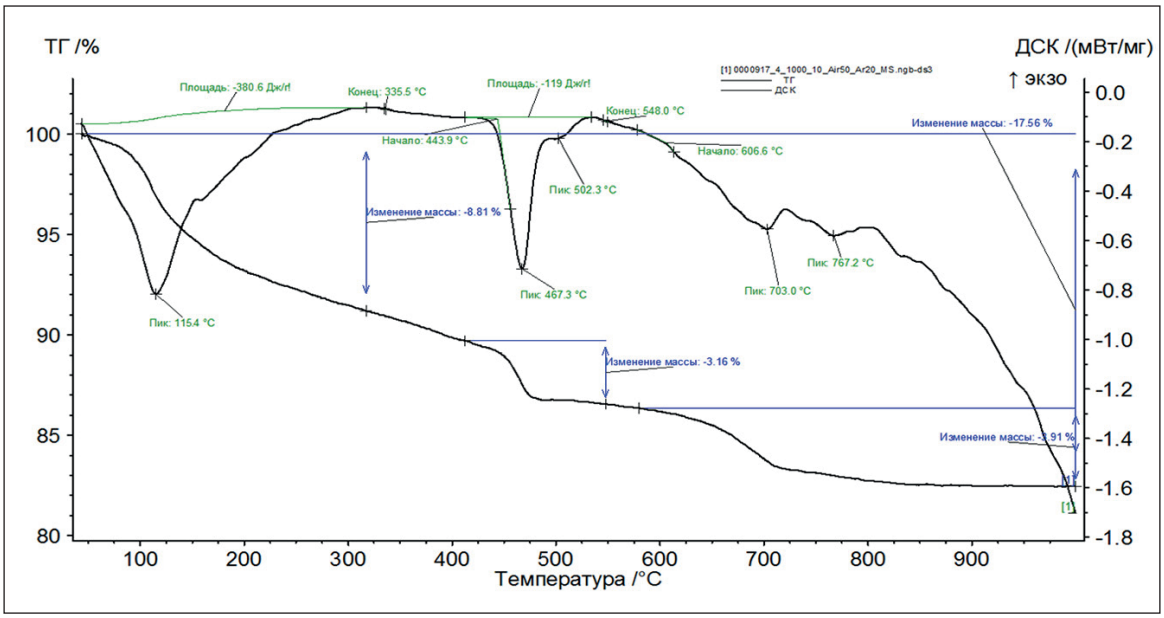

Рис. 6. **Дериватограмма образца цементного камня с добавкой наноSiO$_2$ в 28 суток твердения**

связывание гидроксида кальция, способствуя увеличению содержания низкоосновных гидросиликатов кальция C–S–H (d/n = 4,94; 2,92; 2,18; 2,06; 1,98; 1,82 • 10^{-10}м), что приводит к повышению прочности цементного камня. Значительное уменьшение доли свободного гидроксида кальция подтверждается на дифрактограммах повышенным фоном в области малых углов и снижением интенсивности пиков кристаллических фаз Ca(OH)$_2$ (d/n = 4,9; 2,63; 1,79; 1,48 • 10^{-10} м), что связано с реакциями гидратации клинкерных минералов цемента.

Для оценки влияния цикловой магнитной активации воды затворения и цементного теста с добавкой наномодификатора готовились образцы-кубики размером 20×20×20 мм. Количество циклов магнитной обработки воды затворения составило 5, 10, 15, 20, 25.

Данные по влиянию цикловой магнитной обработки воды для затворения цементного теста с до-

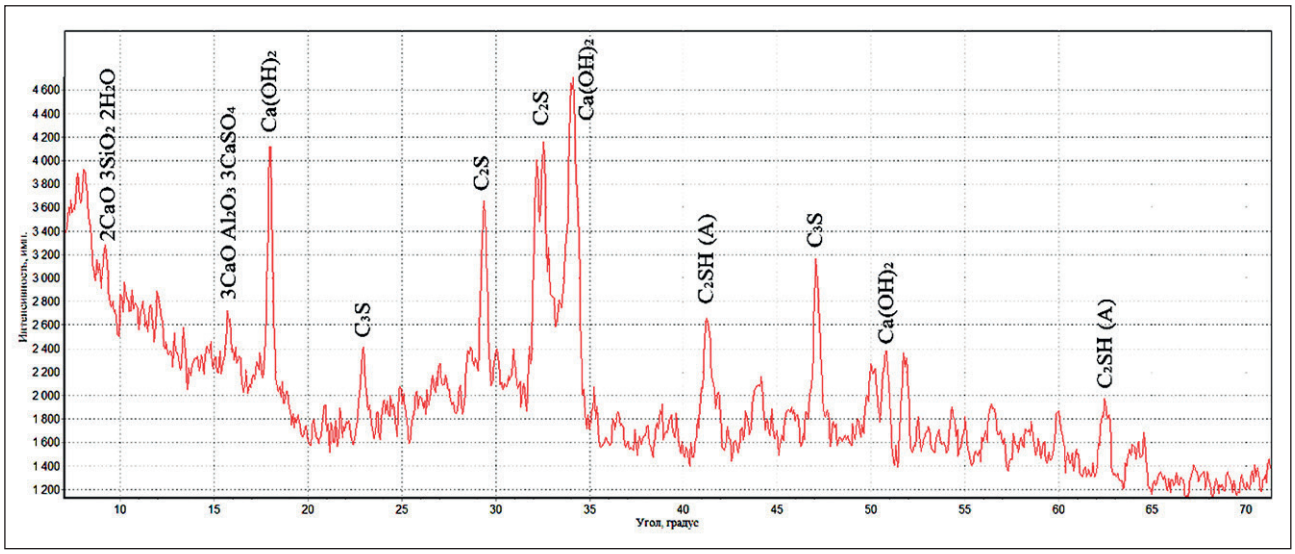

Рис. 7. **Дифрактограмма контрольного цементного камня в 28 суток твердения**

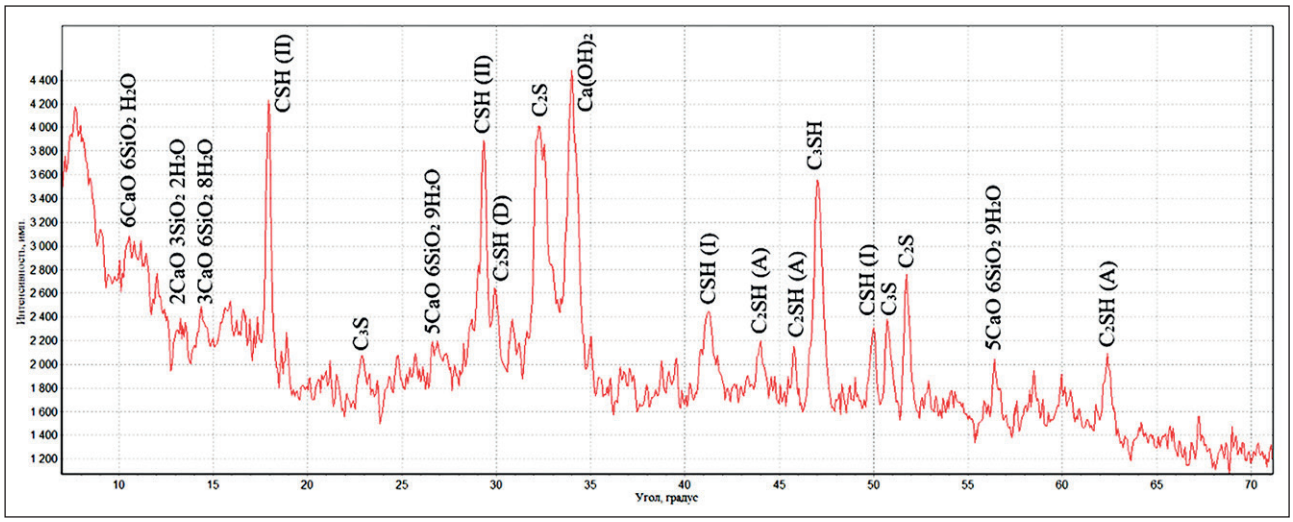

Рис. 8. **Дифрактограмма цементного камня на 28 сутки твердения: Ц + нано-SiO_2**

бавкой наномодификатора на прочность цементного камня представлены в табл. 5.

Анализ данных, представленных в табл. 5, показывает, что при 10 циклах обработки воды для затворения цементного теста приводит к изменению основных физико-механических характеристик полученных композитов. Прочность наномодифицированного цементного камня повышается на 38% (состав 3) по сравнению с контрольным составом, без активации. При этом для каждого состава был рассчитан коэффициент вариации, который для состава 3 составляет 4,75%, что доказывает эффективность разработанного способа активации воды затворения на равномерность распределения наночастиц в объеме цементного теста. Водопотребность цементного камня снижается с 0,27 до 0,255.

Особенности фазовых превращений в цементной системе и изменение массы химически связанной воды, в интервале температур от 20 до 1000°С определены дериватографическим анализом (ДТА). На рис. 9 представлена дериватограмма образца наномодифицированного цементного камня с активированной водой затворения.

На дериватограмме (рис. 9) модифицированного цементного камня к 28 суткам твердения идентифицируются первый пик эндоэффекта при 104°С и связан с удалением воды, адсорбционно связанной тонкодисперсными новообразованиями; эндоэффект (пик 460°С) с потерей массы 1,32% и пик (508,1°С) относится к дегидратации $CaOH_2$, гидросиликатов кальция типа C_2SH(B), C_2SH_2 площадь пика 26 Дж/г; эндоэффект (пик 717°С), связан с дегидратацией вы-

Таблица 5

Характеристики цементного камня с наноSiO_2 с магнитной обработкой

Номер образца	Образец	Содержание добавки, % от массы цемента	Количество циклов обработки	В/Ц	R^{28}сж, МПа	Коэффициент вариации, %
К	Ц+В	0	0	0,27	68,1	6,25
1	(Ц+нано-SiO_2)+В	0,03	0	0,27	87,0	6,9
2	(Ц+ нано-SiO_2)+В	0,03	5	0,267	89,1	6,1
3	(Ц+ нано-SiO_2)+В	0,03	10	0,255	94,2	4,75
4	(Ц+ нано-SiO_2)+В	0,03	15	0,26	91,4	5,1
5	(Ц+ нано-SiO_2)+В	0,03	20	0,265	93,6	5,36
6	(Ц+ нано-SiO_2)+В	0,03	25	0,26	93,7	4,99

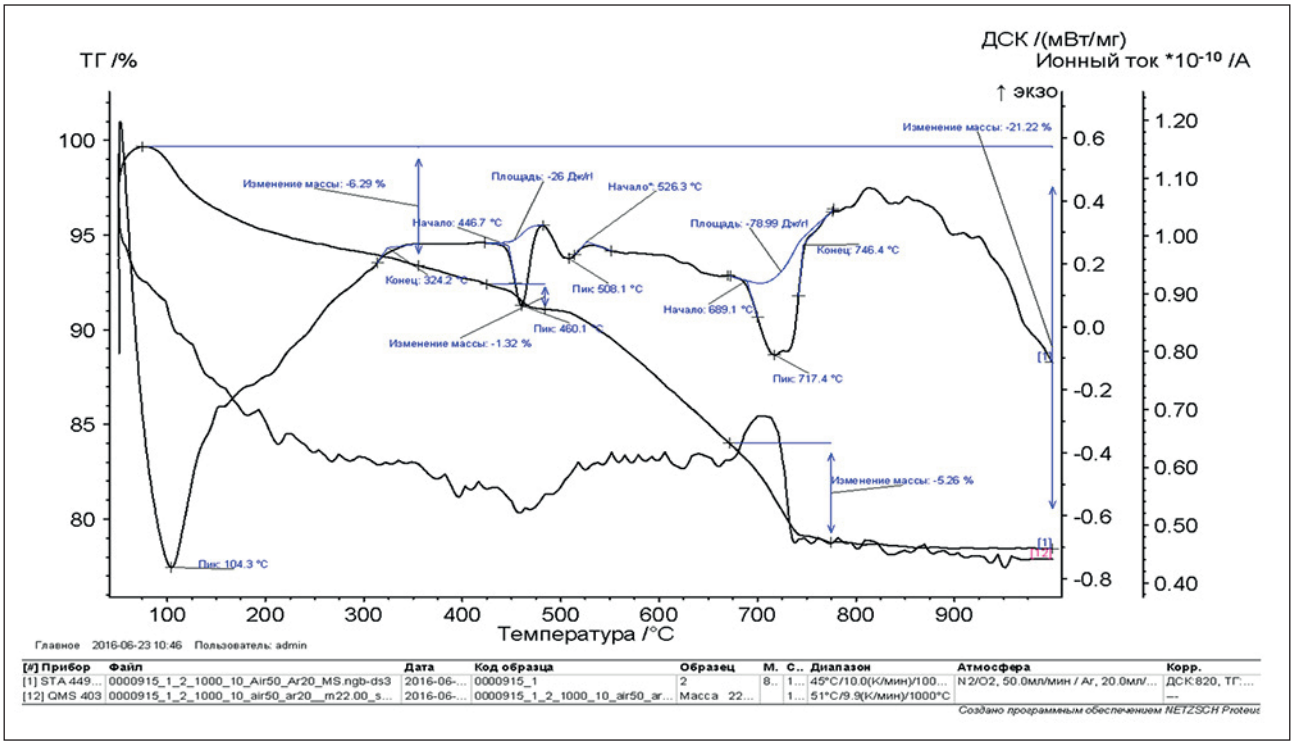

Рис. 9. **Дериватограмма образца цементного камня с добавкой наноSiO_2 с активированной водой затворения**

сокоосновных гидросиликатов кальция: тоберморитоподобных фаз, $C_2SH(C)$, C_2SH_2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты экспериментальных исследований о роли магнитной обработки воды затворения совместно с применением наноSiO_2 в композиционных материалах на основе портландцемента доказывают эффективную возможность регулирования структурного состояния и фазового состава твердеющего цементного камня при значительном росте его прочности. Магнитная активация воды затворения совместно с добавкой повышает качество цементного камня, обеспечивая стабильность полученных характеристик. Установленные закономерности изменения физико-механических показателей исследуемых композиций свидетельствуют об эффективности применения воды, активированной магнитным полем, в производстве строительных материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Пустовгар А.П., Веденин А.Д. Теплоизоляционные нанокомпозиты на основе аэрогеля кремнезема // Научно-технический вестник Поволжья. 2013. № 1. С. 252–254.

2. Skoczylas K., Rucinska T. The effects of low curing temperature on the properties of cement mortars containing nanosilica // Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal. 2019. Т. 11. № 5. С. 536–544.

3. Kim L.V., Potapov V.V., Kashutin A.N., Gorbach V.A., Shalaev K.S., Gorev D.S. Increasing of concrete strength ising nanosilica extracted from the hydrothermal solutions // Proceedings of the Twenty-third (2013) International Offshore and Polar Engineering Conference, Anchorage, Alaska, USA, June 30-July 5, 2013, ISOPE, P. 148–152.

4. Zhang A., Yang W., Ge Y., Wang Y., Liu P. Effect of nanomaterials on the mechanical properties and microstructure of cement mortar under low air pressure curing, Construction and Building Materials. 249 (2020) 118787. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118787

5. Сорвачева Ю.А. Влияние нано-кремнезема на кинетику протекания щелочной коррозии бетона // Известия Петербургского университета путей сообщения. 2014. № 2 (39). С. 118–123.

6. Feng H., Zhao X., Chen G., Miao C., Zhao X., Gao D., Sun G. The effect of nano-particles and water glass on the water stability of magnesium phosphate cement based mortar, Materials. 12(22) (2019) 3755. https://doi.org/10.3390/ma12223755

7. SHabanova T.A., Prihod'ko N.G., Auelhankyzy M. and Mansurov Z.A. Fullerity i "struktury rosta" nanoob"ektov, Inzhenerno-fizicheskij zhurnal, vol. 89(4), pp. 1034–1040, 2016.

8. Kwan A.K.H., Li L.G. Combined effect of water film thickness and paste film thickness on rheology of mortar. Materials and Structures. 2012. Vol. 45. № 1. P. 1359–1374.

9. Зеленков В.Н., Потапов В.В. Гидротермальный нанокремнезем в сельскохозяйственном растениеводстве и биотехнологии // Наноиндустрия. 2020. Т. 13, № 1 (94). С. 22–33.

10. Бекузарова С.А., Датиева И.А., Дзампаева М.В. Гидротермальный нанокремнезем как стимулятор роста и развития растений однолетних видов клевера и амаранта // Научная жизнь. 2021. Т. 16, № 2 (114). С. 162–171.

11. Горев Д.С., Потапов В.В., Горева Т.С. Нанокремнезем на основе гидротермальных растворов: характеристики, результаты повышения прочности мелкозернистого бетона // Современные наукоемкие технологии. 2018. № 8. С. 54–58.

12. Maagi M.T, Lupyana S.D., Gu J. Effect of Nano-SiO_2, Nano-TiO_2 and Nano-Al_2O_3 Addition on Fluid Loss in Oil-Well Cement Slurry, International Journal of Concrete Structures and Materials. 13(1) (2019) 62. https://doi.org/10.1186/s40069-019-0371-y

13. Потапов В., Кашутин А., Сердан А., Шалаев К., Горев Д. Нанокремнезем: повышение прочности бетонов. Наноиндустрия. 2013. № 3 (41). С. 40–49.

14. Потапов В.В., Туманов А.В., Горбач В.А., Кашутин А.Н., Шалаев К.С. Получение комплексной добавки на основе нанодисперсного диоксида кремния для повышения прочности бетона. Химическая технология. 2013. Т. 14, № 7. С. 394–401.

15. Zhang A., Yang W., Ge Y., Wang Y., Liu P. Effect of nanomaterials on the mechanical properties and microstructure of cement mortar under low air pressure curing, Construction and Building Materials. 249 (2020) 118787. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118787

16. Stark J. Recent advances in the field of cement hydration andmicrostructure analysis. Cement and Concrete Research. 2011. V. 41. P. 666–678.

17. Thomas J. J. A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. Journal of American Ceramic Societies. 2007. V. 90. № 10. P. 3282–3288.

18. Juilland P., Galussi E., Flatt R., Scrivener K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. Cementand Concrete Research. 2010. V. 40. P. 831–844.

19. Sobolev K., Flores I., Hermosillo R. Nanomaterials and Nanotechnology for Highperformance cement composites. Proceedings of ACI Session on, 132 Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives. Denver. 2006. P. 91–118.

20. Ерофеев В.Т., Митина Е.А. [и др.] Композиционные строительные материалы на активированной воде затворения. Строительные материалы. 2007. № 11. С. 56–57.

21. Сафронов В.Н., Петров Г.Г., Кугаевская С.А. Свойства твердеющих композиций на омагниченной воде. Вестник ТГАСУ. 2005. № 1. С. 134–142.

22. Космачев П.В., Власов В.А., Скрипникова Н.К. Исследование структуры и свойств нанопорошка SiO_2, полученного плазменным методом из природных сырьевых материалов. Изв. вузов. Физика. 2017. Т. 60. № 2. С. 46–50.

23. Ильвес В.Г., Зуев М.Г., Соковин С.Ю., Мурзакаев А.М. Свойства аморфного нанопорошка диоксида кремния, полученного импульсным электронным испарением. Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 12. С. 2439–2445.

24. Космачев П.В., Демьяненко О. В., Власов В.А, Копаница Н.О., Скрипникова Н.К. Композиционные материалы на основе цемента с нанодисперсным диоксидом кремния. Вестник ТГАСУ. 2017. № 4. С. 139–146.

25. Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A. (2022) Effective Polyfunctional Additive for Composite Materials Based on Cement. In: Klyuev S.V. (eds) Digital Technologies in Construction Engineering. Lecture Notes in Civil Engineering, vol. 173. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-81289-8_17

26. Куликова А.А. Комплексные модифицирующие добавки для строительных смесей на цементной основе / А.А. Куликова, О.В. Демьяненко, Е.А. Сорокина, Н.О. Копаница // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2019. Т. 21, № 6. С. 140–148. https://doi.org/10.31675/1607-1859-2019-21-6-140-148

27. Демьяненко О.В. Оценка влияния комплексной полифункциональной добавки на эксплуатационные характеристики цементного камня и бетона / О.В. Демьяненко, А.А. Куликова, Н.О. Копаница // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2020. Т. 22, № 5. С. 139–152. https://doi.org/10.31675/1607-1859-2020-22-5-139-152

28. Демьяненко О.В. Влияние комплексных модифицирующих добавок на эксплуатационные свойства тяжелого бетона / О.В. Демьяненко, А.А. Куликова, Н.О. Копаница, А.Г. Петров // Известия вузов. Строительство. Новосибирск: Изд-во НГАСУ (Сибстрин), 2021. № 5. С. 23–32 https://doi.org/10.32683/0536-1052-2021-749-5-23-32

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Копаница Наталья Олеговна – доктор технических наук, профессор кафедры строительных материалов и технологий, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, kopanitsa@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0991-8550

Демьяненко Ольга Викторовна – старший преподаватель кафедры строительных материалов и технологий, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, demyanenko.olga.v@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-0391-808X

Куликова Анжелика Андреевна – аспирант кафедры строительных материалов и технологий, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, lika.panda.19@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-6723-0084

Самченко Светлана Васильевна – доктор технических наук, профессор, и.о. заведующего кафедрой строительного материаловедения, Национальный исследовательский университет Московский государственный строительный университет», Москва, Россия, samchenko@list.ru, https://orcid.org/0000-0002-3523-593X

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

Лукьянова Надежда Алексеевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский университет Московский государственный строительный университет», Москва, Россия, galcevanadezda@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-2014-6739

ВКЛАД АВТОРОВ

Копаница Н.О. – научное руководство; постановка целей и задач исследования; разработка методологии исследований; анализ результатов исследований.

Демьяненко О.В. – литературный обзор; проведение экспериментальной части исследования; обработка результатов; написание исходного текста.

Куликова А.А. – проведение экспериментальной части исследования; обработка результатов; графическое и табличное оформление результатов.

Самченко С.В. – постановка целей и задач исследования; разработка методологии исследований; анализ результатов исследований; формирование итоговых выводов.

Козлова И.В. – проведение экспериментальной части исследования; обработка и интерпретация результатов исследований.

Лукьянова Н.А. – литературный обзор; обработка и интерпретация результатов исследований; доработка текста.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 06.10.2022; одобрена после рецензирования 07.11.2022; принята к публикации 10.11.2022.