



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 666.9.035

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11935>

Исследование процессов структурообразования и набора прочности наномодифицированных цементных систем при продолжительном твердении

О. В. Артамонова, М. А. Шведова✉

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,
ул. XX-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

Аннотация

В работе исследовано влияние наноразмерных добавок на структурообразование и прочностные характеристики цементных систем при продолжительности их твердения до десяти лет. Изучение процессов структурообразования модифицированных цементных систем показало, что в них происходит существенное ускорение процесса гидратации цемента в ранний период твердения, несмотря на снижение водосодержания. Установлено, что фазовые превращения и изменение фазового состава во всех системах наблюдаются на протяжении всего исследуемого периода твердения. При этом в поздние сроки твердения наблюдается формирование устойчивых гидратных новообразований (ксонотлита, афвиллита, этtringита), способных к созданию более низкоразмерной, плотной и однородной структуры наномодифицированного цементного камня. Это обеспечивает наномодифицированным цементным системам высокие значения прочности при сжатии ($R_{сж}$) как на ранних, так и на продолжительных стадиях твердения. При этом наибольшими прочностными показателями на протяжении всего времени исследования ($R_{сж} = 85$ МПа, при продолжительности твердения 28 суток и $R_{сж} = 157$ МПа, при продолжительности твердения 10 лет) характеризуется цементная система, модифицированная комплексной наноразмерной добавкой на основе частиц SiO_2 .

Ключевые слова: цементные системы, наночастицы SiO_2 , углеродные нанотрубки, структурообразование, продолжительное твердение, прочность при сжатии

Благодарности: Экспериментальные исследования, представленные в работе, проводились с использованием оборудования ЦКП имени проф. Ю. М. Борисова ВГТУ, при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2021-662.

Для цитирования: Артамонова О. В., Шведова М. А. Исследование процессов структурообразования и набора прочности наномодифицированных цементных систем при продолжительном твердении. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 204–212. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11935>

For citation: Artamonova O. V., Shvedova M. A. Study of the processes of formation of the structure and strength gain of nanomodified cement systems during long-term hardening. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 204–212. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11935>

✉ Шведова Мария Александровна, e-mail: marishwedowa@mail.ru

© Артамонова О. В., Шведова М. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Принятые в статье обозначения

Ц – цемент;

В – вода;

В/Ц – водоцементное отношение;

КНД – комплексная нанодобавка на основе частиц SiO_2 ;

УНТ – углеродные нанотрубки

1. Введение

Повышение и регулирование длительной прочности цементных композитов является актуальной проблемой для отечественных и зарубежных исследователей в связи с широкой практической значимостью этих материалов. В настоящее время это особенно важно вследствие получения и использования цементных композитов нового поколения, обладающих высокой прочностью и однородностью, низкой пористостью. Такие эксплуатационные показатели достигаются путем нано- и микромодифицирования структуры цементных композитов различными химическими добавками, которые одновременно представляют собой и компонент цементной матрицы, и технологический прием достижения необходимых свойств. Причем роль химических добавок в технологии современных цементных композитов возрастает в соответствии с увеличением их влияния на процессы гидратации и формирования структуры цементного камня. В работе [1] авторы предполагают, что прирост прочности цементных систем во времени можно описать пилообразной кривой, что обусловлено протеканием процесса гидролиза по связям Si-O-Si (обеспечивают 50–60 % прочности [2]), в результате которого будут происходить физико-химические изменения в структуре цементного камня.

Ранее в работах отечественных [3–6] и зарубежных ученых [7–10] установлено, что использование химических добавок, обладающих пластифицирующим действием, в технологии цементных композитов конструкционного назначения является наиболее обоснованным способом регулирования их фазового состава, микроструктуры и прочностных свойств. Например, в работах [3, 4] исследовали влияние способа введения и дозировки суперпластификатора С-3 (на основе сульфированных нафталинформальдегидных поликонденсатов) на формирование длительной прочности цементного камня сроком до 18 лет. Установлено, что значения прочностных характеристик исследуемых цементных систем зависят от концентрации суперпласти-

фикатора и, в сравнении с эталонной немодифицированной системой, могут быть как выше, так и ниже. Это обусловлено тем, что в твердеющем цементном камне происходит одновременная кристаллизация различных по количеству и составу гидратных новообразований из твердого раствора внедрения $(\text{CaO})_x - (\text{SiO}_2)_y - (\text{H}_2\text{O})_z$, сформировавшегося на ранних стадиях гидратации цемента.

Стоит отметить, что сегодня модифицирующие добавки для цементных композитов являются комплексными, т. е. содержат в своем составе не только суперпластификатор, но и различные микро- и нанодобавки неорганической природы [10–16]. При этом установление взаимосвязи параметров конструкционной прочности цементных композитов с технологической процедурой дозирования и оптимальной дозировкой добавки является основной задачей в проблеме модифицирования цементных систем современными комплексными добавками.

В частности, собственные экспериментальные исследования [17–19], а также результаты, полученные другими учеными [5–9], позволили установить, что комплексные добавки на основе наноразмерного SiO_2 , а также наноразмерные углеродные и хризотилловые трубки положительно влияют на структурообразование и прочностные характеристики цементных композитов в начальный период их твердения (до 28 суток).

Научные работы, рассматривающие вопросы влияния наноразмерных частиц на формирование структуры и прочностные характеристики цементных систем при продолжительном твердении, практически отсутствуют. Однако данная проблема является актуальной, поскольку предполагается, что на поздних стадиях твердения химически активные наноразмерные частицы в составе цементных композитов могут способствовать протеканию двух разнонаправленных процессов – эволюции и самоорганизации структуры композитов с соответствующем увеличением их прочностных характеристик, или деградации структуры, что может быть связано с ростом напряжений и деформаций во времени, приводящих в итоге к разрушению материала [20].

Цель данной работы состояла в исследовании процессов структурообразования и набора прочности наномодифицированного цементного камня при продолжительности его твердения до 10 лет.

2. Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов при создании цементных систем использовали: рядовой портландцемент (Ц) ЦЕМ I 42,5 производства АО «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУП» (ГОСТ 31108-2016); водопроводную воду (В) (ГОСТ 23732-2011); углеродные нанотрубки (УНТ) фуллероидного типа марки *Nanocyl-7000* ($l = 700\text{--}3000$ нм, $d = 5\text{--}35$ нм), полученные методом химического осаждения из газовой фазы; комплексную наноразмерную добавку (КНД), состоящую из частиц SiO_2 со средним диаметром $d_{cp} \sim 10$ нм и суперпластификатора марки *Sika® ViscoCrete® 20 HE*, производства ООО «Зика». Синтез КНД осуществлялся золь-гель методом, который подробно изложен в работе [17].

Приготовление смесей осуществляли путем перемешивания портландцемента с жидким затворителем, содержащим наноразмерные добавки. Водоцементное отношение (В/Ц) для каждой системы подбиралось на основании показателя нормальной плотности цементного теста. Были получены 3 системы – эталонная Ц – В (В/Ц = 0.45), Ц – КНД (В/Ц = 0.27), Ц – УНТ (В/Ц = 0.27). Массовая доля наноразмерных частиц КНД и УНТ, необходимая для модифицирования цементных систем, была определена ранее [18, 19] и составляла 0.01 % от массы цемента. Отформованные образцы помещали в камеру нормального твердения ($T = 21$ °С, $W = 100$ %), где они выдерживались в течение необходимого времени (28 суток, 1 год, 5 и 10 лет).

Исследование степени гидратации (C_r) и фазового состава цементных систем осуществляли на дифрактометре *ARL X'TRA* (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.541788$ Å) методом порошковой рентгеновской дифрактометрии. Обработку первичных результатов осуществляли с помощью программного комплекса *PDWin 4.0* [21].

Расчет значений C_r цементных систем проводили согласно соотношению (1). Для этого определяли содержание фазы алита ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S)) в образце чистого цементного клинкера и в исследуемых цементных системах [22]:

$$C_r(C_3S) = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $I_{\text{мод}}$ – интенсивность максимального пика фазы C_3S ($d = 2.75$ Å) в образцах цементного камня разного состава и возраста твердения; I_0 – интенсивность максимального пика фазы C_3S в исходном цементе ($d = 2.75$ Å).

Особенности микроструктуры цементных систем определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе *Phenom XL*, $v_{\text{уск}} = 15$ кВ, $P = 0.10$ Па) с использованием детектора обратно-рассеянных электронов. В качестве образца использовали скол цементного камня.

Исследование прочностных характеристик цементных систем проводили на испытательной машине *INSTRON Sates 1500HDS*. Для этого проводили разрушение серии (9–12 штук) образцов-кубов размером $5\times 5\times 5$ см. В результате испытаний установлено, что значения коэффициента изменчивости внутри одной серии образцов составляет 7–10 %.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Процессы гидратации и формирования структуры цементных систем

Установлено, что интенсивность процессов гидратации цемента при введении КНД и УНТ существенно увеличивается в начальный период твердения (рис. 1, 2). Уже в проектном возрасте 28 суток в наномодифицированных цементных системах (Ц – КНД и Ц – УНТ) значение показателя C_r составляет ~ 90 %. В эталонной системе без модификаторов подобное значение фиксируется только по прошествии 10 лет.

Фазовый состав всех исследуемых систем (рис. 1, табл. 1) через 28 суток твердения преимущественно представлен фазами тоберморито-подобного ($x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$), первичного ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O} - \text{CSH}$) и вторичного ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{SH}$) гидросиликатов кальция.

На данном этапе твердения помимо указанных фаз в системе Ц – КНД происходит дополнительное формирование фазы высокоосновного гидросиликата кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а в эталонной системе Ц – В наблюдается наличие фазы портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Можно предположить, что гетерогенный процесс образования гидросиликатных фаз в эталонной и модифицированных цементных системах протекает по-разному. В начальный период твердения до 28 суток протекает конгруэнтное растворение и гидратация основных клинкерных минералов [18]. При этом образуется твердый раствор внедрения переменного состава $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$, который в дальнейшем претерпевает распад на несколько фаз. В эталонной системе Ц – В твердый раствор внедрения распадается в основном на тоберморит и фазу C_2SH , при этом в модифицированных системах

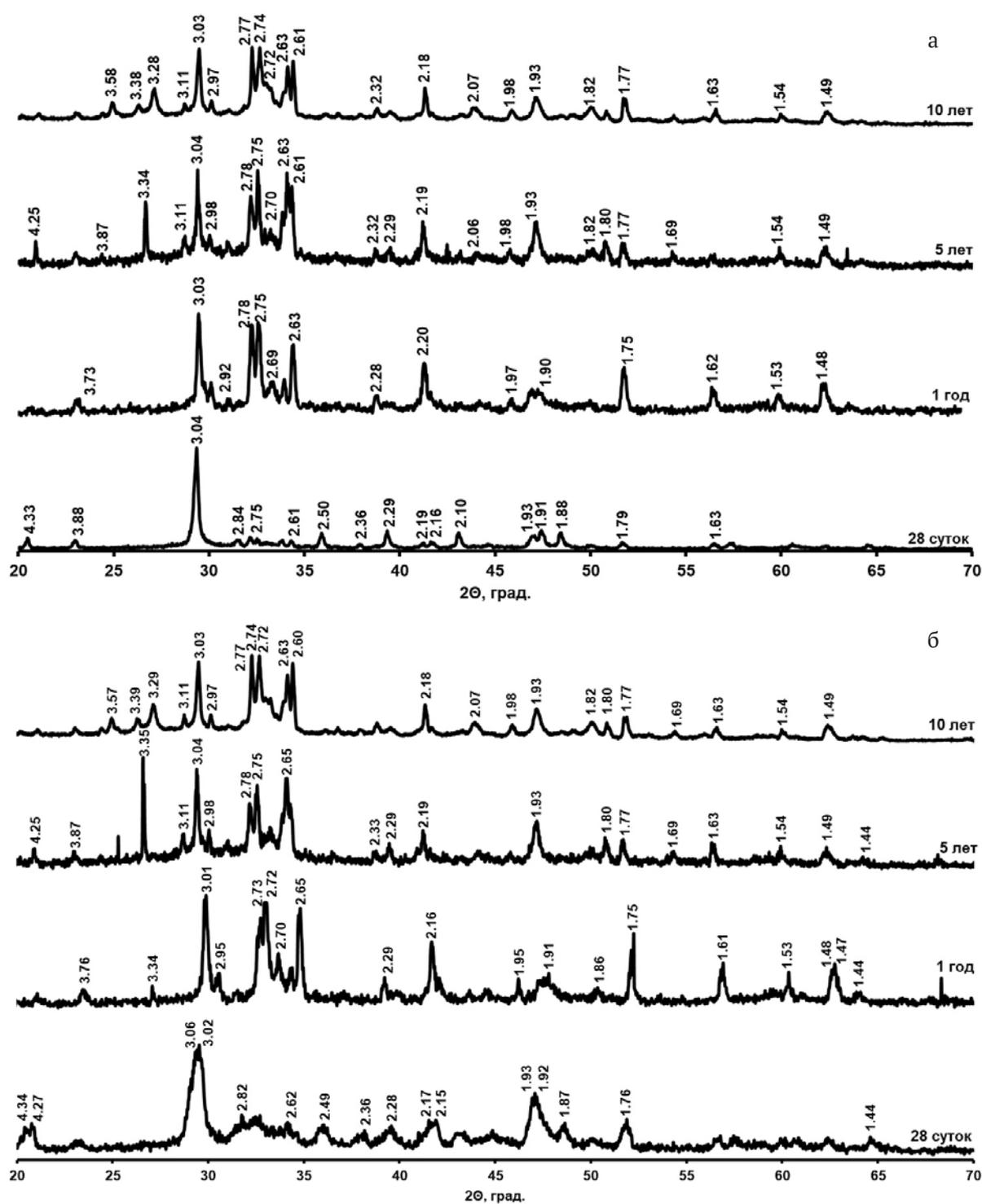


Рис. 1. Дифрактограммы наномодифицированных цементных систем: а) Ц – КНД; б) Ц – УНТ
 $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.34; 3.05; 2.93; 2.80; 2.31; 1.83$); $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.24; 3.01; 2.78; 2.50; 2.23; 1.77$); $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.34; 3.01; 2.92; 2.25; 1.96; 1.81$); $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.33; 3.04; 2.92; 2.84; 1.88; 1.77$); $3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.07; 2.97; 2.72; 2.62; 2.22; 1.74$); $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.24; 3.84; 3.36; 3.15; 2.85; 2.25$); $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.05; 2.74; 2.31; 2.21; 1.92; 1.68$); $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($d = 2.99; 2.77; 2.67; 2.25; 1.80; 1.61$); $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.65; 3.23; 3.07; 2.83; 2.04; 1.95$); $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.57; 3.13; 2.75; 2.58; 2.34; 1.79$); $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ($d = 2.88; 2.78; 2.67; 2.35; 1.93; 1.82$); $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.07; 2.74; 2.24; 1.99; 1.70; 1.64$); $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.34; 3.19; 2.74; 2.70; 2.66; 1.81$); $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.40; 2.93; 2.55$); $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.90; 3.02; 2.79; 1.62; 1.54; 1.50$); $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 3.11; 2.63; 1.93; 1.79; 1.69; 1.49$) [19]

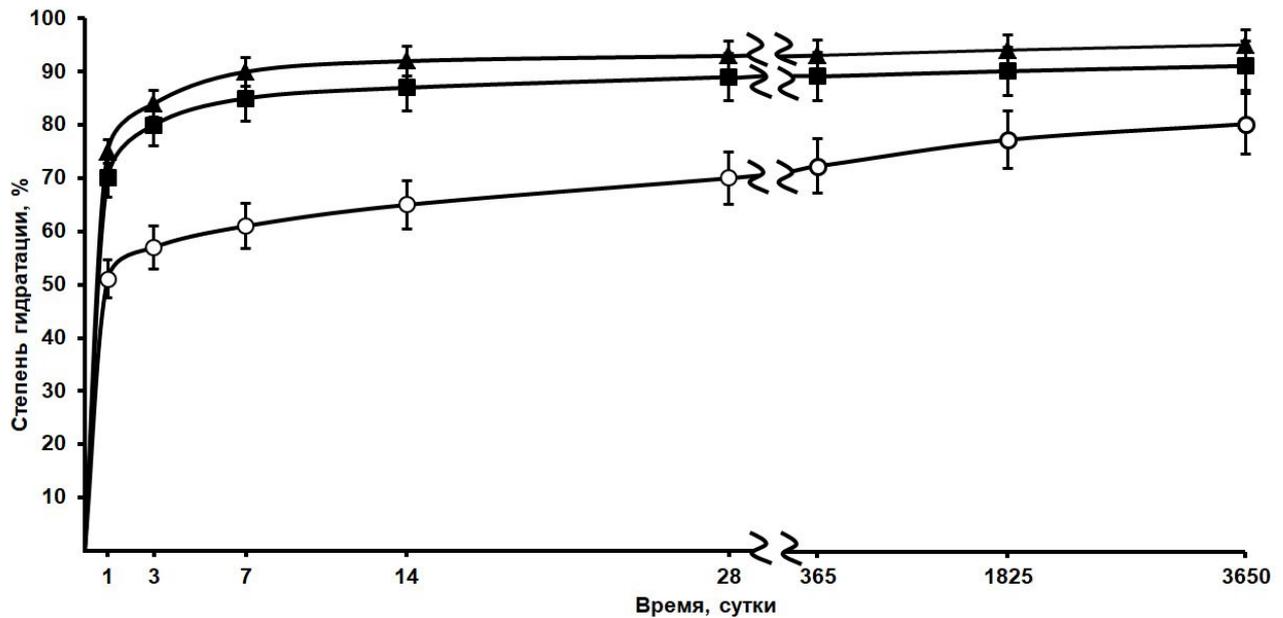


Рис. 2. Кинетика гидратации цементных систем при продолжительности их твердения до 10 лет. Обозначено: ○ – Ц – В; ▲ – Ц – КНД; ■ – Ц – УНТ

Таблица 1. Фазовый состав и морфология цементных систем при продолжительности твердения до 10 лет

Система	Фазовый состав системы / морфология кристаллов			
	28 суток	1 год	5 лет	10 лет
Ц – В (В/Ц = 0.45)	$x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ / Пластинчатые $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Пластинчатые $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Игольчатые $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / Пластинчато-призматические	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Игольчатые $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ / Пластинчатые $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Пластинчатые $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / Пластинчато-призматические	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Пластинчатые $(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ / Пластинчатые $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ / Гексагональные пластинчатые $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / Пластинчато-призматические	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / Пластинчатые $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Гексагональные пластинчатые $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ / Гексагональные пластинчатые $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / Пластинчато-призматические
Ц – КНД (В/Ц = 0.27)	$x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ / Пластинчатые $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Гексагональные пластинчатые $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Игольчатые	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Игольчатые $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ / Гексагональные пластинчатые $3(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Гексагональные пластинчатые	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Игольчатые $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Гексагональные пластинчатые $2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Гексагональные пластинчатые	$6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Волокнистые и игольчатые $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / Волокнистые и игольчатые $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Пластинчатые
Ц – УНТ (В/Ц = 0.27)	$x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ / Пластинчатые $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Пластинчатые $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Игольчатые	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Игольчатые $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Гексагональные пластинчатые $3(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Гексагональные пластинчатые	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Игольчатые $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ / Гексагональные пластинчатые $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / Волокнистые и игольчатые	$6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Волокнистые и игольчатые $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / Волокнистые и игольчатые $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / Пластинчатые

под воздействием активных наноразмерных частиц происходит преимущественно формирование фаз гидросиликата кальция CSH с величиной $x = 0.8-1.5$.

В дальнейшем отметим, что на протяжении 10 лет фазовые превращения и изменение фазового состава наблюдаются во всех системах.

После 1 года твердения фазовый состав эталонной немодифицированной системы практически не меняется, а в наномодифицированных системах он меняется существенно: тоберморитоподобная фаза переходит в высокоосновный гидросиликат кальция ($3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$); вместе с этим в цементной системе с добавкой КНД формируется фаза высокососновного гидроалюмината кальция ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$), а в системе с добавкой УНТ – фаза гидроалюмосиликата кальция ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$).

После 5 лет твердения в эталонной системе начинает формироваться низкоосновный гидроалюминат кальция ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8.5H_2O$), что было характерно для 1 года твердения в наномодифицированных системах. Увеличение содержания низкоосновных гидроалюмосиликатов кальция ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$) и гидросиликатов кальция ($2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$) наблюдается в модифицированной системе Ц – КНД. Это может быть связано с введением в систему наноразмерных частиц SiO_2 , которые родственны по своему кристаллохимическому строению минералам цементного камня, и способны к химическому взаимодействию с клинкерными минералами цемента, что приводит к понижению основности образующихся гидросиликатных фаз.

Для системы Ц – УНТ, наоборот, наблюдается формирование стабильных высокоосновных гидроалюмината ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$) и гидросиликата ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$) кальция.

После 10 лет твердения в эталонной системе начинают формироваться высокоосновные гидросиликаты и гидроалюмосиликаты кальция, а также низкосульфатная форма гидросульфогидрата кальция ($3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 16H_2O$).

Стоит отметить, что в эталонной системе Ц – В фиксируется наличие фазы портландита на протяжении всего процесса твердения, в отличие от модифицированных систем, в которых данная фаза отсутствует.

Таким образом, фазовый состав наномодифицированных систем при продолжительном твердении характеризуется фор-

мированием стабильных минералов ксонотлита ($6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$), при этом в системе Ц – КНД дополнительно образуется афвиллит ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$), а в системе Ц – УНТ – эттрингит ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$). Полученные данные согласуются с результатами, представленными в работе [3].

Данные рентгенофазового анализа хорошо коррелируют с результатами СЭМ (рис. 3). Установлено, что морфология частиц немодифицированного и наномодифицированного цементного камня отличается на протяжении всего исследуемого периода твердения. В эталонной системе Ц – В при продолжительности твердения 28 суток (рис. 3а) формируется неоднородная структура цементного камня, состоящая преимущественно из аморфно-кристаллического гидросиликатного геля и крупных пластинчатых кристаллов портландита.

В наномодифицированных системах в аналогичный период твердения (рис. 3г, ж) происходит образование наноразмерных кристаллитов с небольшим размером зерна, формирующих более однородную структуру. Вместе с этим, в исследуемых системах можно отметить наличие слабо закристаллизованного геля, характерного для первичных низкоосновных гидросиликатов кальция, а также волокнистые и игольчатые новообразования, вероятно, сформированные вторичными высокоосновными гидросиликатами кальция. Стоит отметить, что кристаллиты образуют между собой большое количество контактов примыкания и срастания, что позволяет наномодифицированным системам достичь высоких показателей $R_{ск}$ уже на ранних сроках твердения.

При продолжительности твердения 5 лет эталонная система (рис. 3б) характеризуется неоднородной морфологией цементного камня, с преимущественно пластинчатыми кристаллами разного размера; в модифицированных системах Ц – КНД и Ц – УНТ (рис. 3д, з) наблюдается соответственно преимущественно волокнисто-пластинчатая и волокнисто-игольчатая морфология образующихся кристаллов. По прошествии 10 лет (рис. 3е, и) структуру наномодифицированного цементного камня можно охарактеризовать как плотную, сформированную кристаллитами преимущественно волокнистого и пластинчатого строения, образующих друг с другом и другими гидратными новообразованиями контакты примыкания, срастания и прорастания.

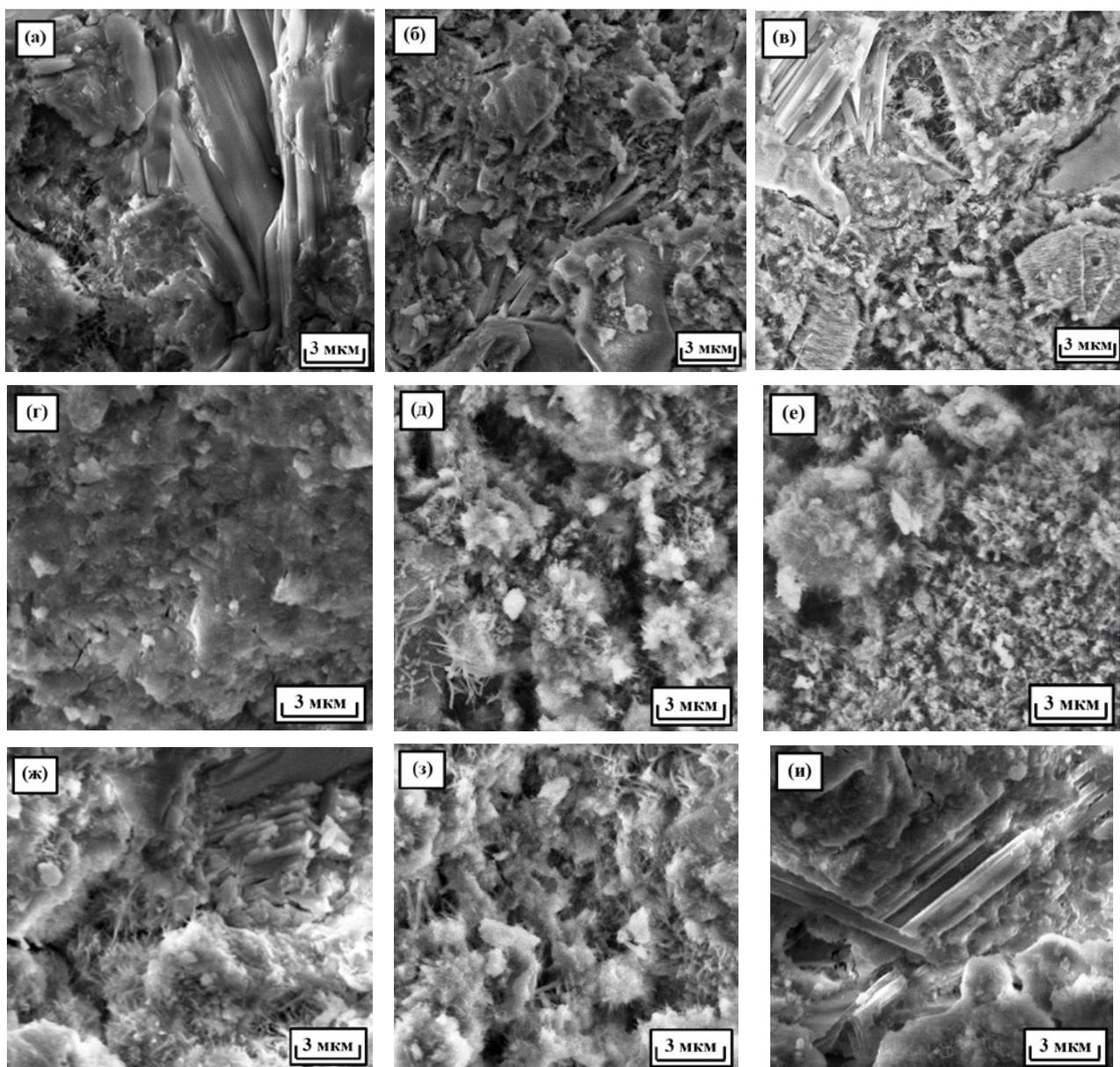


Рис. 3. Микрофотографии исследуемых цементных систем: Ц – В (а, б, в); Ц – КНД (г, д, е); Ц – УНТ (ж, з, и) при различной продолжительности твердения (28 суток – а, г, ж; 5 лет – б, д, з; 10 лет – в, е, и)

3.2. Прочностные характеристики цементных систем

В табл. 2 представлены результаты определения предела прочности при сжатии исследуемых цементных систем. Установлено, что по прошествии 28 суток значение $R_{сж}$ в системе Ц – КНД достигает 85 МПа, а в системе Ц – УНТ – 78 МПа. Аналогичное значение (80 МПа) в эталонной системе без добавок достигается только после 10 лет твердения. В дальнейшем в течение всего периода твердения для цементных систем наблюдается постепенное увеличение прочностных характеристик. Максимальное

значение показателя $R_{сж}$ достигается по прошествии 10 лет в системе Ц – КНД и составляет 157 МПа.

В табл. 2 приведены значения коэффициента нарастания прочности во времени (β_t), который рассчитывался как отношение фактической прочности при сжатии (R_t) цементного камня в заданном возрасте t к прочности при сжатии (R_{28}) в возрасте 28 суток. Можно отметить, что для цементных систем с добавками КНД и УНТ получены более высокие значения β_t по сравнению с эталонной системой на протяжении всего исследованного периода твердения.

Таблица 2. Кинетика прочности цементных систем при продолжительности их твердения до 10 лет

Система	В/Ц	Предел прочности при сжатии ($R_{сж}$), МПа / Коэффициент нарастания прочности (β_t), отн. ед.			
		28 суток	1 год	5 лет	10 лет
Ц – В	0.45	53 / 1	68 / 1.28	74 / 1.39	80 / 1.51
Ц – КНД	0.27	85 / 1	111 / 1.31	132 / 1.55	157 / 1.85
Ц – УНТ	0.27	78 / 1	103 / 1.32	112 / 1.44	121 / 1.55

4. Заключение

Установлено положительное влияние наноразмерных добавок на процессы гидратации и структурообразования цементных систем при продолжительности твердения до 10 лет. Результаты исследований показывают, что в наномодифицированных цементных системах достигаются высокие значения степеней гидратации как на ранних, так и продолжительных этапах твердения. При этом происходит формирование устойчивых гидратных новообразований различного состава, кристаллизующихся преимущественно в виде волокон и пластинок, и характеризующихся при этом большим числом контактов срастания и прорастания между собой и другими гидратными новообразованиями.

Установлено, что по сравнению с эталонной системой цементные системы с добавками наноразмерных частиц характеризуются высокими значениями предела прочности при сжатии на протяжении всего исследуемого времени твердения. Наибольшим показателем $R_{сж}$ как в 28 суток твердения (85 МПа), так и при продолжительности твердения 10 лет (157 МПа) обладает цементная система, модифицированная КНД на основе частиц SiO_2 .

Заявленный вклад авторов

Артамонова О. В. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Шведова М. А. – проведение исследования, написание обзора и редактирование текста.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Мчедлов-Петросян О. П., Чернявский В. Л., Ольгинский А. Г. Поздние стадии гидратации цемента. *Цемент*. 1982;9: 15–17.

2. Сычев М. М. Некоторые вопросы химии бетона и цементного камня. *Журнал прикладной химии Академии наук СССР*. 1981;LIV(9): 2036–2043.

3. Макридин Н. И., Максимова И. Н., Овсяюкова Ю. В. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня. Часть 1. *Строительные материалы*. 2010;10: 74–77. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15506100>

4. Максимова И. Н., Ерофеев В. Т., Макридин Н. И., Полубарова Ю. В. Анализ влияния суперпластификатора на фазовый состав и параметры структурной механики разрушения цементного камня разного возраста. *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2016;5(689): 29–38. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20174524>

5. Потапов В. В., Туманов А. В., Закуражнов М. С., Сердан А. А., Кашутин А. Н., Шалаев К. С. Повышение прочности бетона введением наночастиц SiO_2 . *Физика и химия стекла*. 2013;39(4): 611–617. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20174524>

6. Урханова Л. А., Лхасаранов С. А., Буянтыев С. Л., Кузнецова А. Ю. О влиянии углеродных наноматериалов на свойства цемента и бетона. *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2016;8(5): 16–41. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-16-41>

7. Reches Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. *Construction and Building Materials*. 2018;175: 483–495. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214>

8. Paul S. C., van Rooyen A. S., van Zijl G. P. A. G., Petrik L. F. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review. *Construction and Building Materials*. 2018;189: 1019–1034. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.062>

9. Tolchikov Yu. N., Mikhaleva Z. A., Tkachev A. G., Artamonova O. V., Kashirin M. A., Auad M. S. The effect of a carbon nanotubes-based modifier on the formation of the cement stone structure. *Advanced materials and technologies*. 2018;3: 49–56. <https://doi.org/10.17277/amt.2018.03.pp.049-056>

10. Najafi Kani E., Rafiean A. H., Alishah A., Hojjati Astani S., Ghaffar S. H.. The effects of nano- Fe_2O_3

on the mechanical, physical and microstructure of cementitious composites. *Construction and Building Materials*. 2021;266: 121137. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121137>

11. Singh M., Srivastava A., Bhunia D. Long term strength and durability parameters of hardened concrete on partially replacing cement by dried waste marble powder slurry. *Construction and Building Materials*. 2019;198: 553–569. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.005>

12. Nili M., Afroughsabet V. The long-term compressive strength and durability properties of silica fume fiber-reinforced concrete. *Materials Science and Engineering A*. 2012;531: 107–111. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.042>

13. Persson B. Seven-year study on the effect of silica fume in concrete. *Advanced Cement Based Materials*. 1998;7(3-4): 139 – 155. [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(98\)00003-0](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(98)00003-0)

14. Ho L. S., Huynh T.-P. Long-term mechanical properties and durability of high-strength concrete containing high-volume local fly ash as a partial cement substitution. *Results in Engineering*. 2023;18: 101113. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101113>

15. Huang Q., Xiong G., Fang Z., ... Zhu X. Long-term performance and microstructural characteristics of cement mortars containing nano-SiO₂ exposed to sodium sulfate attack. *Construction and Building Materials*. 2023;364: 130011. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.130011>

16. Каприелов С. С., Шейнфельд А. В., Дондуков В. Г. Цементы и добавки для производства высокопрочных бетонов. *Строительные материалы*. 2017;11: 4–10. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30744332>

17. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография / О. В. Артамонова. Воронеж: Воронежский ГАСУ; 2016. 100 с.

18. Артамонова О. В., Славчева Г. С., Чернышов Е. М. Эффективность применения комплексных наноразмерных добавок для цементных систем. *Неорганические материалы*. 2017;53(10):

1105–1110. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1710013X>

19. 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>

20. Артамонова О. В., Шведова М. А. Влияние наноразмерных добавок на формирование структуры и прочностные характеристики цементного камня при длительном твердении. *Техника и технология силикатов*. 2021;28(4): 159–164. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48238746>

21. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. © 1987 – 1995. JCPDS – ICDD. Newtown Square, PA. 19073. USA. Режим доступа: <https://www.icdd.com/>

22. Bullard J. W., Jennings H. M., Livingston R. A., ... Thomas J. J. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 2011;41: 1208–1223. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>

Информация об авторах

Артамонова Ольга Владимировна, д. т. н., доцент, профессор кафедры химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9157-527X>
ol_artam@rambler.ru

Шведова Мария Александровна, к. т. н., н. с. Высшей школы строительного материаловедения (Академия развития строительного комплекса), Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6484-8719>
marishwedowa@mail.ru

Поступила в редакцию 05.09.2023; одобрена после рецензирования 09.10.2023; принята к публикации 15.11.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.