



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 620.179.152:696

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9062>

Исследование влияния многокомпонентной добавки на структурообразование и твердение цементных композитов

М. А. Шведова[✉], О. В. Артамонова, Г. С. Славчева

Воронежский государственный технический университет,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

Аннотация

Разработка и применение многокомпонентных добавок полифункционального действия для цементных композитов является актуальным направлением, так как использование таких добавок позволяет регулировать и реологические свойства свежеприготовленной смеси, и физико-механические характеристики готового композита.

В данной работе для модифицирования цементных композиционных материалов на основе песка и известняковой муки предложена многокомпонентная полифункциональная добавка состава «наночастицы SiO₂ – суперпластификатор – полипропиленовое волокно». Рассмотрены особенности влияния данной добавки на технологические характеристики смесей (пластичность и формоустойчивость), процессы схватывания, гидратации, структурообразования и набора прочности композиционных материалов.

Показано, что введение данной добавки позволяет повысить предел пластичности и структурную прочность, снизить относительные пластические деформации цементной смеси на стадии изготовления. Одновременно данная добавка способствует ускорению процессов схватывания, гидратации и набора прочности цементных композитов. Доказано, что повышение прочности обусловлено формированием плотной структуры гидратных новообразований цементирующего вещества, образованной фазами низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция различного состава и морфологии, а также отсутствием фазы портландита.

Оптимальное соотношение показателей пластичности, формоустойчивости цементных смесей и прочности композитов, полученных с применением исследованной добавки, на их основе позволяет рекомендовать ее для использования в инновационной технологии строительной 3D-печати.

Ключевые слова: цементные системы твердения, модифицирование, структурообразование, полифункциональные добавки, реологические характеристики, прочность на сжатие

Благодарности: Экспериментальные исследования проводились с использованием специализированного оборудования Центра коллективного пользования им. профессора Ю. М. Борисова Воронежского государственного технического университета, который частично поддерживается Министерством науки и образования Российской Федерации, проект № 075–15–2021–662.

Для цитирования: Шведова М. А., Артамонова О. В., Славчева Г. С. Многокомпонентные добавки для модифицирования цементных композитов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 116–128. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9062>

For citation: M. A. Shvedova, O. V. Artamonova, G. S. Slavcheva Investigation of the effect of a multicomponent additive on the structure formation and hardening of cement composites. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 116–128. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9062>

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

© Шведова М. А., Артамонова О. В., Славчева Г. С., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Появление и развитие новых строительных технологий, таких как строительство уникальных высотных зданий и сооружений, 3D-печать в строительстве, требует усовершенствования существующих и создания новых композиционных материалов на основе цемента, которые должны обладать комплексом определенных свойств. Так, на начальном этапе свежеприготовленная смесь должна обладать заданными показателями технологичности. В частности, для инновационного процесса 3D-печати принципиальное значение имеют такие показатели технологичности как пластичность, формоустойчивость, ускоренные сроки схватывания, необходимые для реализации и создания строительного объекта при безопалубочной послойной печати, а готовый композиционный материал должен иметь высокие физико-механические показатели (плотность, прочность на сжатие, прочность на изгиб, морозостойкость и т. п.) для обеспечения нормативного срока службы возводимого здания или сооружения.

Для создания таких композиционных материалов необходимо направленное управление их структурообразованием на каждом масштабном уровне (микро-, ультрамикро- и наноуровень) [1], и, соответственно, на каждой стадии эволюционного маршрута формирования твердой фазы в цементной системе твердения – зарождение фазы, рост частиц, их агломерация и самопроизвольное структурообразование [2]. Разнообразие существующих рецептурно-технологических факторов (химико-минералогический состав исходных компонентов, отношение массы воды к массе цемента, механо-химическая активация вяжущего, условия и режимы перемешивания, использование химических добавок, в частности, нанодобавок), позволяет управлять формированием структуры цементной системы твердения на различных масштабных уровнях (от нано- до микро-) [3].

Наиболее простым и доступным фактором управления структурой цементного композита представляется использование химических добавок различной природы (неорганической и органической), морфологии и дисперсности. Наиболее часто в качестве неорганических добавок используются активные минеральные добавки, например, микрокремнезем, микроглинозем, метакаолин [4], а также продукты химического синтеза, например, нитрат, нитрит и хлорид кальция, натриевое жидкое стекло,

хлорид аммония [5] и т. п. Различные поверхностно-активные вещества, в частности, супер- и гиперпластификаторы, являются типичными представителями органических добавок [5, 6]. Кроме того, для улучшения физико-механических свойств цементных композитов все чаще используются дисперсноармирующие компоненты – полипропиленовые, стеклянные, базальтовые или стальные волокна [7–9].

Вышеперечисленные индивидуальные добавки участвуют в структурообразовании цементных систем твердения на различных масштабных уровнях и поэтому оказывают избирательное действие на свойства цементного композита. В связи с этим актуальными является исследование использования многокомпонентных полифункциональных добавок, включающих в свой состав неорганический, органический и микроармирующий компоненты, что будет определять полифункциональность и аддитивность их действия при получении готового композита.

Для обеспечения максимальной эффективности многокомпонентной добавки необходимо осуществлять подбор неорганического компонента в соответствии с условиями молекулярного, морфологического и топологического отбора [10]. Это значит, что кристаллохимическое строение частиц компонента должно быть близким к таковым для минералов цементного клинкера, что позволит им сформировать оптимальную кристаллическую структуру материала (более плотную, с меньшим количеством пор и пустот). Для цементных систем твердения таким условиям будут отвечать добавки на основе аморфного диоксида кремния. Это подтверждается как литературными данными [11–15], так и результатами собственных исследований [16, 17]. При этом частицы SiO_2 , входящие в состав многокомпонентных добавок, могут обладать различной дисперсностью (микро-, ультра- и нано-). Стоит отметить, что наноразмерные частицы SiO_2 влияют на формирование структуры цементных систем твердения на стадии зарождения частиц твердой фазы (наноуровень). В качестве органического компонента добавки целесообразно использовать суперпластификатор, который будет предотвращать рост и агломерацию частиц SiO_2 , а также решать сложную технологическую задачу по их равномерному распределению в объеме цементной системы [16]. Таким образом, действие суперпластификатора будет проявляться на ультрауровне формирования структуры композита. В качестве ми-

кроармирующего компонента можно использовать различные виды волокон, которые будут способствовать дополнительному упрочнению цементного композита на микроуровне за счет препятствия распространению образующихся трещин в процессе самопроизвольного структурообразования.

В данной работе для модифицирования цементных композитов предлагается использовать многокомпонентную полифункциональную добавку состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно». Ранее в собственных исследованиях [16] было установлено, что добавка состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор» оказывает положительное влияние на процессы гидратации, структурообразования и набора прочности цементных систем без наполнителей и заполнителей.

Таким образом, цель данной работы состояла в исследовании влияния многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно» на реологические характеристики, процессы схватывания, гидратации, структурообразования и набора прочности цементных композиционных материалов на основе кварцевого песка и известняковой муки.

2. Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальных исследований были получены модифицированные цементные системы, исходными компонентами которых являлись портландцемент (Ц) марки ЦЕМ I 42.5 (ГОСТ 31108-2016), техническая вода (В) (ГОСТ 23732-2011), суперпластификатор (СП) на основе поликарбоксилатных эфиров марки Sika® ViscoCreat® T100. В качестве наполнителя использовалась известняковая мука (ИМ) с содержанием CaCO_3 не менее 95 % (ГОСТ 32761-2014). Размер частиц известняковой муки составляет от 2 до 55 мкм. В качестве заполнителя использовался кварцевый песок (П) с модулем крупности $M_k \leq 1.25$ (ГОСТ 8736-2014).

В качестве модификатора использовали комплексную наноразмерную добавку (КНД) состава частицы SiO_2 – СП Sika® ViscoCreat® T100 ($\omega(\text{SiO}_2) = 0.01$ %, $\omega(\text{СП}) = 0.2$ % от массы цемента) со средним размером частиц SiO_2 5–10 нм, полученную золь-гель синтезом по методике, подробно изложенной в работе [10]. Стоит отметить, что такой модификатор представляет собой жидкость затворения. В качестве арми-

рующего компонента использовали полипропиленовое волокно (ВЛ) марки SikaFiber® PPM-12 (ISO 9001:2008, EN 14889-2:2008) длиной 12 мм. Его содержание составляло 0.5 % от массы цемента. Для получения многокомпонентной полифункциональной добавки дополнительно необходимое количество суперпластификатора добавляли к жидкости затворения и тщательно перемешивали. Далее в полученный раствор добавляли полипропиленовое волокно и еще раз перемешивали.

Цементные системы состава Ц – В – СП – КНД – П, Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ, Ц – В – СП – КНД – ИМ, Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ были получены путем перемешивания в смесителе сухих компонентов (цемент, песок или цемент, известняковая мука) с полученной многокомпонентной полифункциональной добавкой в течение 3 мин. При получении вязкопластичных смесей массовые соотношения Ц : ИМ и Ц : П составляли 1 : 1 и 1 : 1.25 соответственно. Водоцементное отношение (отношение массы воды к массе цемента – рецептурно-технологический параметр, В/Ц) в системах с песком составляло 0.26, а системах с известняковой мукой – 0.37. Указанные соотношения являются оптимальными и были определены экспериментально из предварительно проведенных исследований. В качестве эталонной системы была принята система Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0.24).

Реологическое поведение полученных вязкопластичных смесей оценивали методами сдавливающей реометрии [18–20]. Для осуществления сдавливающих тестов из цементного теста изготавливали образцы-цилиндры, радиус которых R был равен их высоте $h_0 = 25$ мм. Испытания проводили с помощью универсальной напольной гидравлической испытательной системы «INSTRON 5982».

Для оценки пластичности смесей сдавливающий тест проводили с постоянной скоростью деформирования 5 мм/с [18]. Полученные в процессе испытаний кривые «нагрузка N – перемещение Δ » интерпретировались в виде кривых зависимости приведенной нагрузки F_i^* от относительного изменения высоты образца h_i/R :

$$F_i^* = \frac{Ph_i}{\pi R^2},$$

где $h_i = (h_0 - \Delta)$, h_0 – начальная высота образца, Δ – перемещение в i -тый момент времени, величина R принималась постоянной и равной радиусу образца в начале испытания.

В первой точке перегиба полученных экспериментальных кривых рассчитывались величины на оценки предела пластичности $K_i(I)$:

$$K_i\left(\frac{h}{R}\right) = \frac{\sqrt{3}}{2} F^*.$$

Для оценки формоустойчивости проводился сдавливающий тест с постоянной скоростью нагружения $v = 0.5$ Н/с [19, 20]. В процессе экспериментальных исследований получали кривые «относительное перемещение Δ – время t », «нагрузка N – относительное перемещение Δ », по которым рассчитывали значения структурной прочности цементных систем в моменты, соответствующие началу деформирования и началу трещинообразования образцов по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{\pi R^2}.$$

В результате пластичность и формоустойчивость смесей в условиях, моделирующих действие сжимающих напряжений при экструзии и послойной укладке, оценивались согласно следующим критериям:

- оценка предела пластичности $K_i(I)$;
- структурная прочность σ_0 в момент начала деформирования, которая отвечает за способность системы сопротивляться деформированию при нагружении;
- пластическая прочность $\sigma_{пл}$ и величина относительных пластических деформаций $\Delta_{пл}$ в момент начала трещинообразования, характеризующие способность системы деформироваться без разрушения.

Стоит отметить, что оптимальные значения критериев пластичности и формоустойчивости для вязко-пластичных цементных смесей были определены в работе [20] и составляют: $K_i(I) = 1.0$ – 2.5 кПа, $\sigma_0 = 3$ – 5 кПа, $\sigma_{пл} = 30$ – 40 кПа, $\Delta \leq 0.05$ мм/мм.

Кинетику схватывания полученных вязко-пластичных систем изучали пенетрометрическим методом [21]. Значение $P_{пл}$ рассчитывали, как приведенную величину сопротивления пенетрации:

$$P_{пл} = \frac{4N}{\pi d^2},$$

где N – сопротивление пенетрации смеси при погружении плунжера стандартного диаметра на глубину 5 мм, кН; d – диаметр плунжера, м². Погрешность данного метода составляет 10 %.

Фазовый состав цементного камня определяли методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр ARL X'TRA, CuK_α -излучение, $\lambda = 1.541788$ Å). Полученные данные обрабатывали при помощи комплекса компьютерных программ PDWin 4.0 [22]. Значение степени гидратации модифицированных цементных систем твердения рассчитывали по содержанию фазы алита $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) путем сравнения их рентгенограмм с рентгенограммой исходного цементного клинкера [23]:

$$C_i(\text{C}_3\text{S}) = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0}\right) \times 100 \%,$$

где $I_{\text{мод}}$ – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.75$ Å фазы C_3S образцов разного состава по видам добавки и срокам гидратации цемента; I_0 – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.75$ Å фазы C_3S исходного цемента.

Оценку микроструктуры цементного камня проводили с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-7001F).

Кинетику набора прочности исследуемых цементных систем твердения определяли путем разрушения образцов-кубов размером $5 \times 5 \times 5$ см на испытательной машине INSTRON Sates 1500HDS. Для обеспечения статистической достоверности результатов физико-механических испытаний число образцов в сериях составляло 6. Погрешность измерения составляла 0.5 %.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Пластичность и формоустойчивость модифицированных систем

На рис. 1 представлены кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R .

Для исследуемых цементных систем характерны два типа кривых. Системы Ц–В–СП–КНД–П, Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ и Ц–В–СП–КНД–ИМ имеют горизонтальный участок между двумя точками перегиба, характерный для вязкопластического течения перед разрушением структуры. Кривые систем Ц–В–СП–КНД и Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ являются практически горизонтальными и не имеют выраженного участка пластичности. При этом значение предела пластичности $K_i(I)$ (табл. 1) для системы с кварцевым песком по сравнению с эталонной системой повышается в 2.3 раза, а в системе с карбонатной мукой уменьшается в 1.6 раза. В микроармиро-

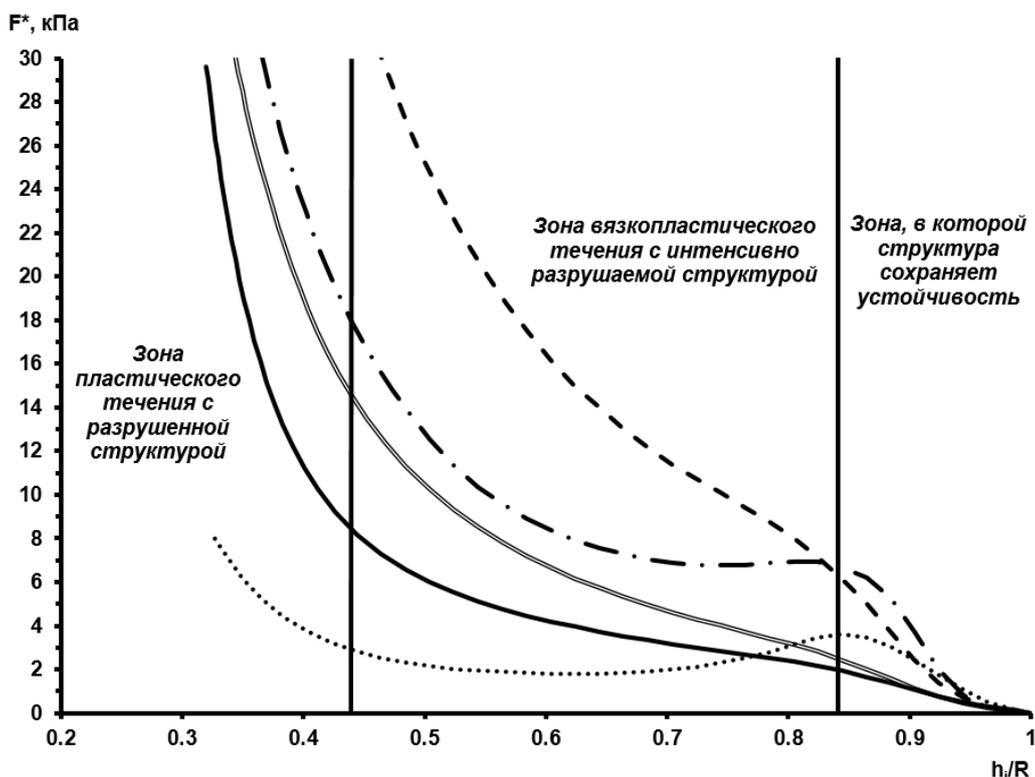


Рис. 1. Кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h/R . Обозначено: — Ц-В-СП-КНД; •••• — Ц-В-СП-КНД-П; - - - - Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ; - · - · - Ц-В-СП-КНД-ИМ; = - - - Ц-В-СП-КНД-ИМ-ВЛ

Таблица 1. Реологические характеристики модифицированных цементных систем

Система	Оценка предела пластичности $K_i(D)$, кПа	Структурная прочность σ_0 , кПа	Пластическая прочность $\sigma_{пл}$, кПа	Относительные пластические деформации $\Delta_{пл}$, мм/мм
Ц-В-СП-КНД	1.42	1.64	41.20	0.13
Ц-В-СП-КНД-П	3.28	1.17	57.80	0.07
Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ	3.66	5.44	26.75	0.03
Ц-В-СП-КНД-ИМ	0.90	1.43	42.48	0.14
Ц-В-СП-КНД-ИМ-ВЛ	1.54	3.04	40.75	0.07

ванных цементных системах значения предела пластичности увеличиваются – в системе Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ – в 2.6 раза, а в системе Ц-В-СП-КНД-ИМ-ВЛ – в 1.1 раза.

В ходе экспериментальных исследований формоустойчивости исследуемых систем были получены два вида кривых – «относительное перемещение Δ – время t » (рис. 2а) и «относительное перемещение – нагрузка σ » (рис. 2б). Для первого вида кривых характерны три участка – «зона устойчивости», которая характеризует отсутствие деформаций при действии нагрузок; «зона пластического деформирования», которая характеризует способность системы деформиро-

ваться без разрушения, и «зона трещинообразования», в которой происходит трещинообразование перед полным разрушением структуры. На кривых «относительное перемещение – нагрузка σ » момент появления микротрещин в системах соответствует резкому падению нагрузки.

Анализ полученных результатов позволил установить, что исследуемые системы обладают показателями формоустойчивости (σ_0 , $\sigma_{пл}$, $\Delta_{пл}$ табл. 1), близкими к оптимальным [20].

При этом наибольшей структурной прочностью обладают системы Ц-В-СП-КНД-ИМ-ВЛ и Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ. В данных системах значения σ_0 повышаются в 2.1 и 4.6 раза соот-

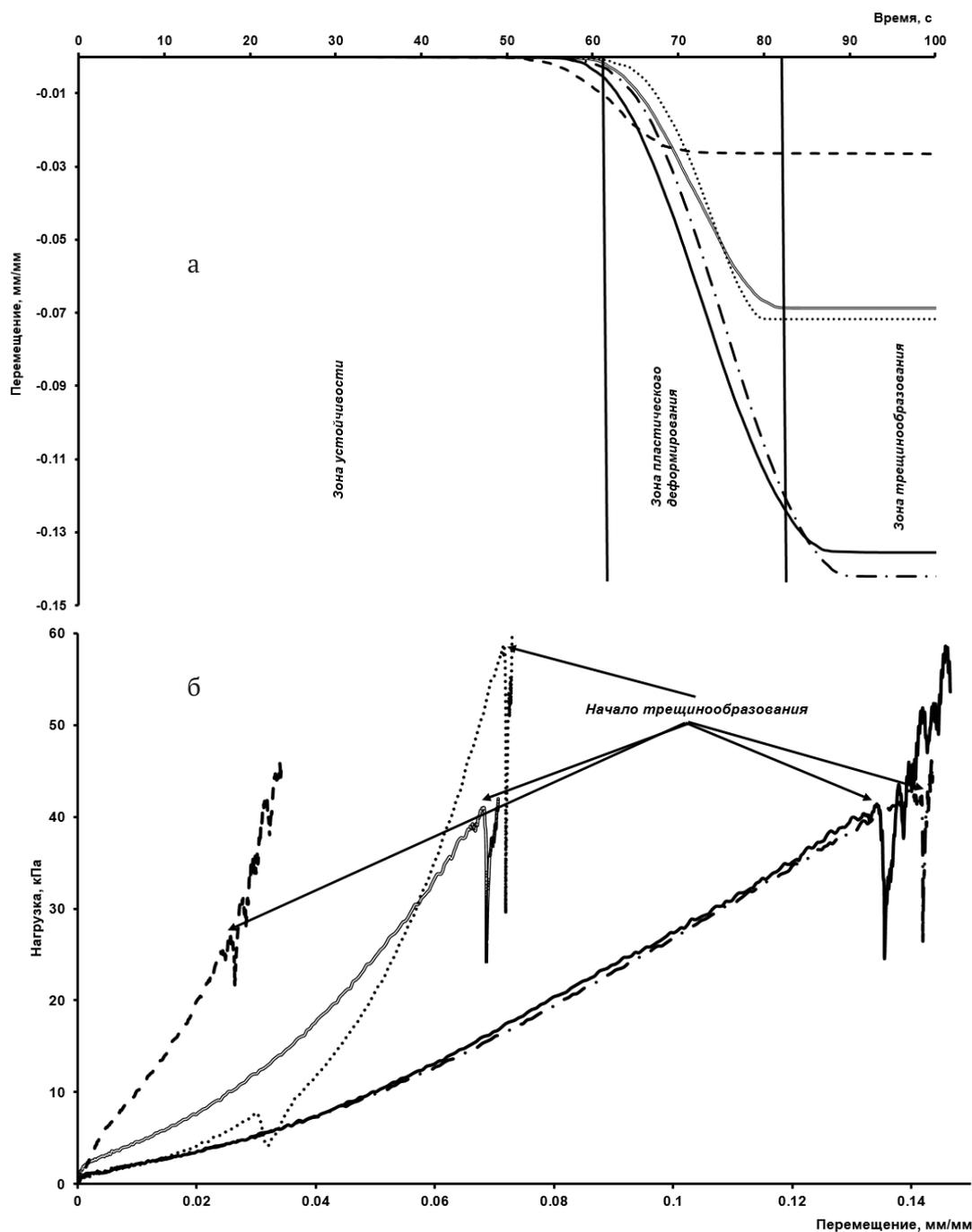


Рис. 2. Кривые зависимости а) «относительное перемещение Δ – время t »; б) «нагрузка σ – относительное перемещение Δ ». Обозначено: — – Ц-В-СП-КНД; •••• – Ц-В-СП-КНД-П; - - - - Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ; - - - - - Ц-В-СП-КНД-ИМ; = - Ц-В-СП-КНД-ИМ-ВЛ

ответственно по сравнению с этими же системами без волокна. Стоит отметить, что значения максимальной структурной прочности и минимальных пластических деформаций достигаются в системе Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ и составляет 5.44 кПа и 0.03 мм/мм соответственно.

Влияние КНД на реологическое поведение исследуемых систем состоит в том, что нано-

размерные частицы SiO_2 способствуют интенсификации процессов растворения и гидратации клинкерных минералов, в результате чего может повышаться ионная сила дисперсионной среды, что приведет к её деструктурированию и частичному снижению структурной прочности цементной системы. В тоже время суперпластификатор, входящий в состав КНД, за счет моно-

и полимолекулярной адсорбции на поверхности частиц цементного клинкера уменьшает их межфазную энергию, вследствие чего происходит их диспергирование. При этом высвобождается часть иммобилизованной воды, что обеспечивает повышение пластичности смеси и, соответственно, некоторое снижение структурной прочности. Очевидно, что полипропиленовое волокно придает цементным системам дополнительную жесткость, что приводит к понижению их пластичности, повышению структурной прочности и снижению относительных пластических деформаций.

Стоит отметить, что на реологические характеристики исследуемых цементных систем оказывает влияние не только используемая КНД, но также вид и дисперсность компонентов, используемых в качестве заполнителя и наполнителя. Применяемые в работе кварцевый песок и известняковая мука представляют собой вещества полифракционного состава, различающиеся по кристаллохимической природе и дисперсности. Кварцевый песок в силу относительно большого размера своих частиц, размещаясь между зернами цементного клинкера, создает более плотную пространственную упаковку частиц твердой фазы, что приводит к повышению жесткости цементной системы. Известняковая мука способствует снижению предела пластичности и, соответственно, агрегативной устойчивости це-

ментных систем. Это обусловлено тем, что, во-первых, она имеет более мелкий размер частиц по сравнению с песком. Во-вторых, данные частицы обладают достаточно активной поверхностью и способны к формированию полимолекулярных слоев адсорбированной воды, что приводит к повышению пластичности цементной системы.

Таким образом, по показателям пластичности и формоустойчивости наномодифицированная цементная система с известняковой мукой является достаточно пластичной и склонной к течению, а с кварцевым песком – более жесткой. Стоит отметить, что введение полипропиленового волокна позволяет повысить предел пластичности ($K_i(I)$) в 1.1 и 2.6 раза, структурную прочность (σ_0) в 2.1 и 4.6 раза и понизить относительные пластические деформации ($\Delta_{пл}$) в 2 и 2.3 раза в системах с кварцевым песком и известняковой мукой, соответственно. При этом приемлемые значения критериев пластичности и формоустойчивости ($K_i(I) = 1.54$ кПа, $\sigma_0 = 3.04$ кПа, $\Delta_{пл} = 0.07$ мм/мм) достигаются в системе Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ.

3.2. Кинетика раннего структурообразования модифицированных цементных систем твердения

Согласно полученным результатам (рис. 3) начало процесса схватывания исследуемых це-

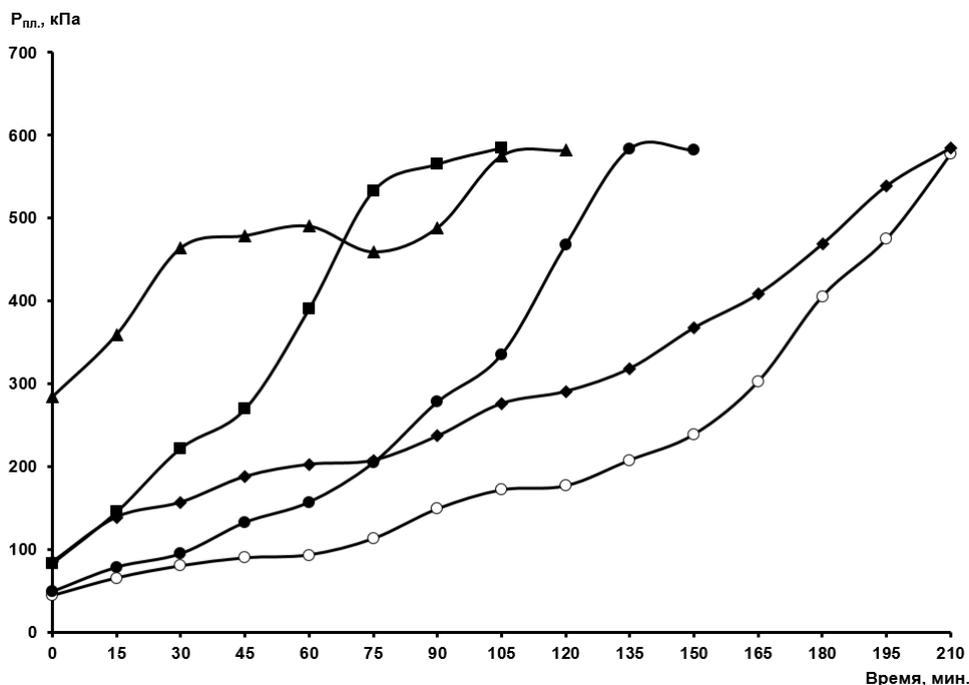


Рис. 3. Кривые зависимости пластической прочности исследуемых цементных систем твердения от времени. Обозначено: о – Ц–В–СП–КНД; ♦ – Ц–В–СП–КНД–П; ▲ – Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ; ● – Ц–В–СП–КНД–ИМ; ■ – Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ

ментных систем твердения изменяется от 105 до 210 минут.

Наиболее быстро процессы схватывания протекают в системах Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ и Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ. Значения пластической прочности 582 – 585 кПа, соответствующие началу схватывания, в данных системах достигаются через 105 и 120 минут, соответственно. В системе Ц–В–СП–КНД–ИМ аналогичные значения $P_{пл}$ достигается через 150 минут, а в системах Ц–В–СП–КНД и Ц–В–СП–КНД–П – через 210 минут.

Влияние КНД на процессы схватывания цементных систем будут определяться совместным действием входящих в её состав компонентов. Так, суперпластификатор способствует повышению пластичности цементных систем. Механизм его действия был рассмотрен выше. В тоже время наноразмерные частицы SiO_2 , благодаря высоким значениям своей поверхностной энергии, выступают и в роли готовых центров кристаллизации и одновременно могут принимать непосредственное химическое участие в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений. При этом совместно с действием полипропиленового волокна это приводит к увеличению значений пластической прочности и

ускорению процессов схватывания.

Стоит отметить, что процессы схватывания наиболее быстро протекают в наномодифицированной системе с известняковой мукой, а система на основе кварцевого песка обладает меньшими значениями пластической прочности не зависимо от наличия в системе полипропиленового волокна. Вероятно, это обусловлено тем, что более мелкий размер зерен известняковой муки позволяет получить максимально возможную в данных условиях плотность упаковки частиц дисперсной фазы, что совместно с действием КНД способствует ускорению процесса схватывания цементной системы твердения.

3.3. Фазовый состав и микроструктура исследованных систем

По данным рентгенодифрактометрического анализа (табл. 2) после 28 суток твердения для исследованных систем характерны достаточно высокие значения степеней гидратации (C_r) – от 88 до 93 %. Наибольшее значение C_r равное 93 % достигается в эталонной системе Ц–В–СП–КНД.

Для цементных систем с кварцевым песком доминирующей фазой является кварц (SiO_2), а для систем с известняковой мукой – карбонат

Таблица 2. Фазовый состав и степень гидратации исследуемых цементных систем (продолжительность твердения 28 суток)

Система	C_r , %	Фазовый состав
Ц–В–СП–КНД	93	$(CaO)_x \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ $xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
Ц–В–СП–КНД–П	89	SiO_2 $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $(CaO)_x \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ $xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$
Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ	90	SiO_2 $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $(CaO)_x \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ $xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$
Ц–В–СП–КНД–ИМ	88	$CaCO_3$ $3CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ	88	$CaCO_3$ $3CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$

кальция (CaCO₃) (рис. 4, табл. 2). Основными гидратными фазами эталонной системы и систем с кварцевым песком являются низко- и высокоосновные гидросиликаты кальция состава (CaO)_x·SiO₂·zH₂O, xCaO·SiO₂·zH₂O, CaO·SiO₂·H₂O и 2CaO·SiO₂·H₂O.

Фазовый состав цементных систем с известняковой мукой представлен высоко- и низкоосновным гидросиликатами кальция (3CaO·SiO₂·H₂O и CaO·SiO₂·H₂O соответственно), а также небольшим количеством фазы гидрокарбоалюмината кальция 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O.

Таким образом, вид заполнителя и наполнителя не влияет на степень гидратации исследуемых систем, но оказывает существенное влияние на фазовый состав продуктов гидратации. Кварцевый песок в силу своей инертности не принимает участия в реакциях гидратации и формирования новообразований цементного камня, а известняковая мука за счет относительно активной поверхности своих частиц способна частично участвовать в гетерогенных процессах фазообразования с образованием соединения 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O. Стоит отметить,

что карбонат кальция способен вступать во взаимодействие с алуминатной составляющей портландцементного клинкера при условии, что существует избыток ионов кальция.

Стоит отметить, что во всех исследуемых системах отсутствует фаза портландита (Ca(OH)₂). Это, вероятно, обусловлено тем, что наноразмерные частицы SiO₂ способны к проявлению пуццоланового эффекта – благодаря своему размеру и высокой поверхностной энергии они способны связывать свободный гидроксид кальция в низко- и высокоосновные гидросиликаты кальция. При этом в исследуемых системах свободный Ca(OH)₂ может образовываться в двух случаях – в результате реакции гидратации алита (и в системах с кварцевым песком, и в системах с известняковой мукой), а также в результате реакции образования гидрокарбоалюмината кальция (в системах с известняковой мукой). При этом происходят следующие химические превращения:

1) растворение и гидратация алита и трехкальциевого алюмината:

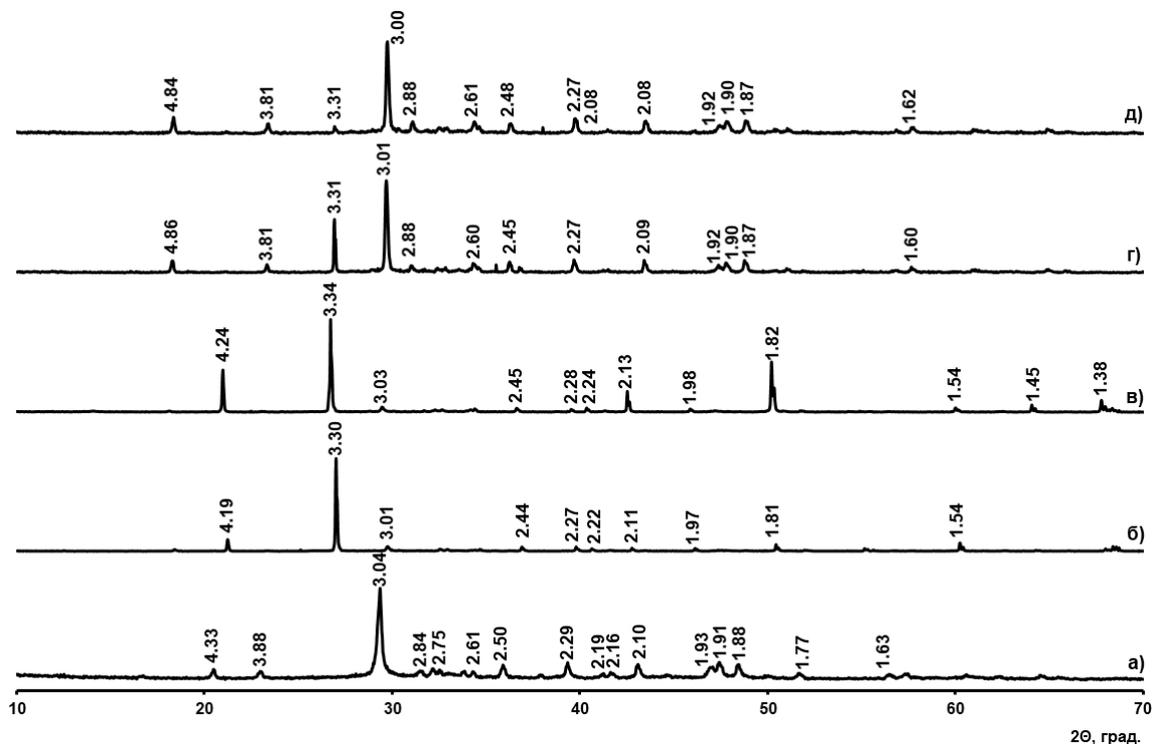
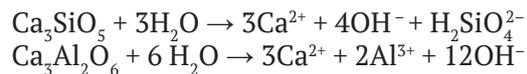
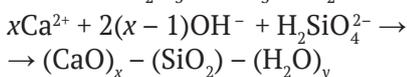
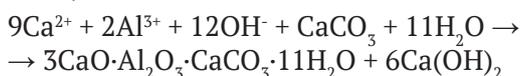


Рис. 4. Рентгенограммы исследуемых цементных систем твердения. Обозначено: а) Ц–В–СП–КНД; б) Ц–В–СП–КНД–П; в) Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ; г) Ц–В–СП–КНД–ИМ; д) Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ SiO₂ (d = 4.25, 3.35, 2.45, 1.82, 1.38 Å); CaCO₃ (d = 3.34, 3.03, 2.28, 2.07, 1.59 Å); (CaO)_x·SiO₂·zH₂O (d = 3.05, 2.93, 2.31, 1.67, 1.62 Å); xCaO·SiO₂·zH₂O (d = 3.06, 2.80, 2.65, 2.14, 2.06 Å); CaO·SiO₂·H₂O (d = 4.24, 3.01, 2.78, 2.50, 1.89 Å); 2CaO·SiO₂·H₂O (d = 2.92, 2.75, 1.93, 1.86, 1.75 Å); 3CaO·SiO₂·H₂O (d = 3.26, 3.01, 2.88, 2.47, 2.08 Å); 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O (d = 3.78, 2.85, 2.52, 2.34, 2.09 Å)

2) формирование гидрокарбоалюмината кальция и низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция:



Данные рентгенодифрактометрических исследований коррелируют с данными СЭМ (рис. 5).

Во всех исследуемых системах происходит формирование достаточно плотной структуры с большим числом контактов срастания и прорастания между кристаллитами. При этом для эталонной системы Ц–В–СП–НД характерно формирование преимущественно аморфно-кристаллической структуры из рыхлого тоберморитоподобного геля (рис. 5а). Микроструктура цементных систем с песком и известняковой мукой (рис. 5б, в) является более закристаллизованной и представлена кристаллитами игольчатой и волокнистой морфологии, которые вероятно относятся к низко- и высокоосновным гидросиликатам кальция. Кроме того, в системе Ц–В–СП–КНД–ИМ (рис. 5в) также можно отметить примыкающие друг к другу пластинчатые кристаллиты, скорее всего сформированные гидрокарбоалюминатом кальция.

3.4. Кинетика набора прочности исследуемых систем

Физико-механические испытания на прочность при сжатии показали, что после 28 суток твердения все системы обладают достаточно высокими прочностными показателями (табл. 3) – $R_{\text{сж}} = 82\text{--}93$ МПа. При этом наибольшим показате-

лем предела прочности при сжатии как в 1, так и в 28 сутки твердения, обладает эталонная система Ц–В–СП–КНД.

При введении в цементную систему твердения заполнителя (кварцевого песка) и наполнителя (карбонатной муки) её прочность закономерно незначительно понижается. Полипропиленовое волокно, входящее в состав многокомпонентной полифункциональной добавки, закономерно повышает их прочность. При этом на ранних сроках твердения (1 и 3 суток) независимо от наличия в цементной системе полипропиленового волокна наименьшими значениями предела прочности при сжатии обладает система с известняковой мукой. По достижении 7 суток и на протяжении оставшегося времени твердения независимо от вида наполнителя системы характеризуются близкими значениями $R_{\text{сж}}$.

Стоит отметить, что на кинетических кривых набора прочности для некоторых систем наблюдается падение прочности (рис. 6). В эталонной системе Ц–В–СП–КНД оно происходит на 7 суток твердения, а в системах Ц–В–СП–КНД–П и Ц–В–СП–КНД–ИМ – на 14 суток твердения. Такое поведение систем вероятно связано с перекристаллизацией первичных гидратных образований. При этом в системах Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ и Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ падения прочности не наблюдается, что вероятно связано с присутствием в их составе полипропиленового волокна, которое способствует дополнительному упрочнению систем и компенсирует спад прочности, происходящий на 14 суток твердения.

Таким образом, многокомпонентная полифункциональная добавка способствует интенсификации процесса набора прочности цемент-

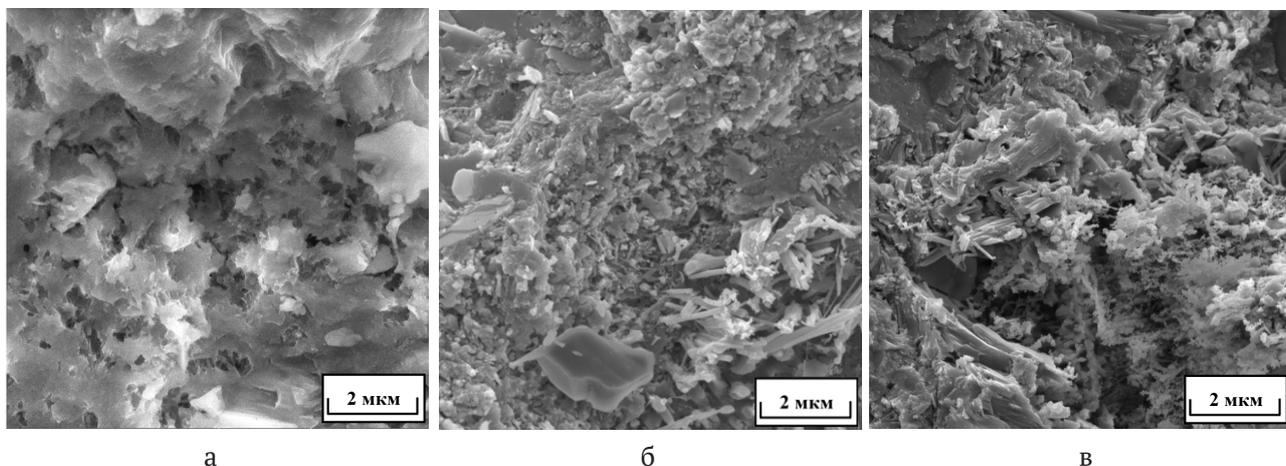
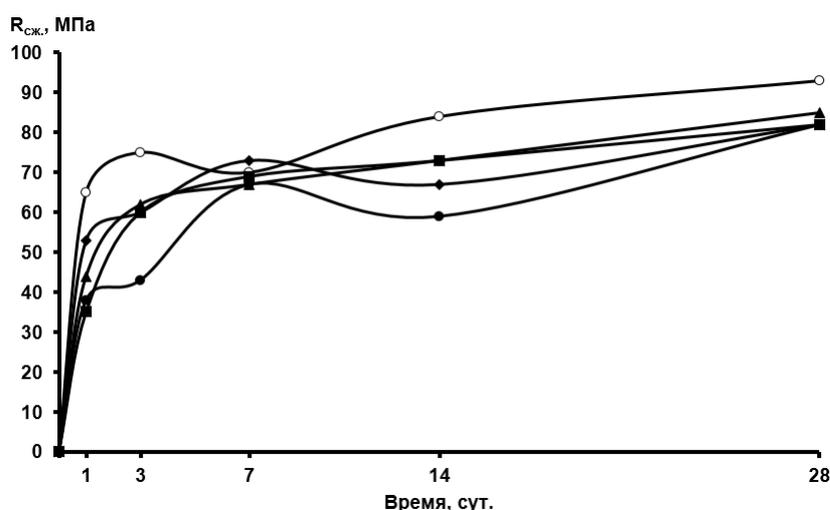


Рис. 5. Микрофотографии исследуемых цементных систем твердения (данные СЭМ). Обозначено: а) Ц–В–СП–КНД; б) Ц–В–СП–КНД–П; в) Ц–В–СП–КНД–ИМ

Таблица 3. Результаты физико-механических испытаний цементных систем твердения на прочность при сжатии

№ п/п	Система	Время, сутки				
		1	3	7	14	28
		$R_{сж}$, МПа				
1	Ц-В-СП-КНД	65	75	70	84	93
2	Ц-В-СП-КНД-П	53	60	73	67	82
3	Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ	44	62	67	73	85
4	Ц-В-СП-КНД-ВМ	38	43	67	59	82
5	Ц-В-СП-КНД-ИМ-ВЛ	35	60	69	73	82


Рис. 6. Кинетические кривые набора прочности исследуемых цементных систем твердения. Обозначено: ○ – Ц-В-СП-КНД; ♦ – Ц-В-СП-КНД-П; ▲ – Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ; ● – Ц-В-СП-КНД-ИМ; ■ – Ц-В-СП-КНД-ИМ-ВЛ

ных композитов на основе кварцевого песка и известняковой муки. Такой эффект вероятно обусловлен синергетическим действием всех компонентов добавки, но главным образом – наноразмерными частицами SiO_2 , которые, во-первых, выполняют каталитическую роль и выступают в качестве готовых центров кристаллизации, а также принимают непосредственное участие в процессах образования гидратных фаз цементного камня. Во-вторых, они увеличивают плотность упаковки системы сложения дисперсных частиц и меняют структуру пористости цементного композита. Это приводит к тому, что эволюционный маршрут структурообразования цементной системы твердения изменяется уже на наноразмерном уровне. В тоже время суперпластификатор способен оказывать влияние на структурообразование цементной системы твердения на ультрамикроразмерном уровне, а полипропиленовое волокно – на микроуровне за счет микроармирования и дополнительного зонирования структуры композитов. В итоге исследованные

цементные композиты достигают достаточно высоких прочностных показателей уже на ранних сроках своего твердения.

4. Заключение

Исследовано влияние многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно» на реологические свойства цементных композитов с кварцевым песком и известняковой мукой, а также на процессы их схватывания, гидратации, структурообразования и набора прочности. Установлено, что при использовании данной добавки в цементных композитах достигаются приемлемые значения показателей технологичности (пластичности и формоустойчивости), а также ускоряются процессы схватывания. Показано, что в модифицированных цементных композитах формируется плотная структура преимущественно из низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция различного состава, что обес-

печивает им достаточно высокие прочностные свойства на протяжении всего времени твердения. Полученные результаты определяют эффективность используемой добавки для современных цементных композитов и имеют высокую практическую значимость – высокая пластичность и формоустойчивость смесей, полученных с использованием многофункциональной добавки, определяет возможность использования их в инновационной технологии безопалубочной 3D-печати. Разработанные составы смесей заявлены к патентованию и могут быть предложены для коммерческой реализации.

Заявленный вклад авторов

Шведова М. А. – написание и редактирование текста, проведение экспериментальных исследований, систематизация и описание результатов. Артамонова О. В., Славчева Г. С. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание и редактирование текста, итоговые выводы.

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. Артамонова О. В., Чернышов Е. М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 1. Общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок. Строительные материалы. 2013;9: 82–90. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20278771>
2. Артамонова О. В., Чернышов Е. М. К проблеме концептуальных моделей управления эволюционным маршрутом формирования наномодифицированных систем твердения в структуре строительных композитов. Известия высших учебных заведений. Строительство. 2018;5(713): 44–57. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=35618470>
3. Низина Т. А., Селяев В. П., Балыков А. С., Володин В. В., Коровкин Д. И. Оптимизация составов многокомпонентных мелкозернистых фибробетонов, модифицированных на различных масштабных уровнях. Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2017;9(2): 43–65. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-2-43-65>
4. Kalpana M., Vaidevi C., Vijayan D. S., Benin S. R. Benefits of metakaolin over microsilica in developing high performance concrete. *Materials Today: Pro-*

ceedings. 2020;33(1): 977–983. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.566>

5. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат; 1989. 188 с.

6. Изотов В. С., Соколова Ю. А. Химические добавки для модификации бетона. М.: Палеотип; 2006. 244 с.

7. Kakooei S., Akil H. M., Jamshidi M., Rouhi J. The effects of polypropylene fibers on the properties of reinforced concrete structures. *Construction and Building Materials*. 2012;27(1): 73–77. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.015>

8. Shaikh F. U. A., Luhar S., Arel H. S., Luhar I. Performance evaluation of Ultrahigh performance fibre reinforced concrete – A review. *Construction and Building Materials*. 2020;232: 117152. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117152>

9. Zeyad A. M. Effect of fibers types on fresh properties and flexural toughness of self-compacting concrete. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(3): 4147–4158. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.042>

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

11. Plank J., Sakai E., Miao C. W., Yu C., Hong J. X. Chemical admixtures – chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. *Cement and Concrete Research*. 2015;78: 81–99. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.016>

12. Калашников В. И., Тараканов О. В. О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения. Строительные материалы. 2017;1–2: 62–67. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28392793>

13. 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://elibrary.ru/item.asp?id=30744332>

14. Tao Y., Rahul A. V., Lesage K., Yuan Y., K. V. Tittelboom, De Schutter G. Effects of colloidal nanosilica/polycarboxylate ether superplasticizer nanocomposite and graphene oxide on properties of fly ash blended cement. *Construction and Building Materials*. 2020;262: 120767. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120767>

15. Liu J., Yu C., Shu X., Ran Q., Yang Y. Recent advance of chemical admixtures in concrete. *Cement and Concrete Research*. 2019;124: 105834. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105834>

16. 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>

17. Славчева Г. С., Артамонова О. В., Шведова М. А., Бритвина Е. А. Влияние модификаторов вязкости на структурообразование цементных систем для строительной 3D-печати. Неорганические материалы. 2021;57(1): 98–105. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21010140>

18. Russel N., Lanos C. Plastic fluid flow parameters identification using a simple squeezing test. *Applied Rheology*. 2003;13(3): 3–5. <https://doi.org/10.1515/arh-2003-0009>

19. Perrot A., Rangeard D., Pierre A. Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques. *Materials and Structures*. 2016;49: 1213–1220. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0571-0>

20. Славчева Г. С., Бабенко Д. С., Шведова М. А. Анализ и критериальная оценка реологического поведения смесей для строительной 3D-печати. Строительные материалы. 2018;12: 34–40. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-766-12-34-40>

21. Lootens D., Joussett O., Matinie L., Roussel N., Flatt R. J. Yield stress during setting of cement pastes from penetration test. *Cement and Concrete Research*. 2009;39: 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.012>

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

23. Bullard J. W., Jennings H. M., Livingston R. A. 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

Шведова Мария Александровна, соискатель ученой степени кандидата наук, инженер кафедры химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

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

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

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

Славчева Галина Станиславовна, д. т. н., доцент, профессор кафедры строительных материалов, изделий и конструкций, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8800-2657>
gslavcheva@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.10.2021; одобрена после рецензирования 27.10.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.