

УДК 06.54.31

© Д. И. Рыжов, ассистент
(Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет)
E-mail: duma_rdi@mail.ru

© D. I. Ryzhov, assistant lecturer
(Saint-Petersburg State University of Architecture
and Civil Engineering)
E-mail: duma_rdi@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЦЕМЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ, В ПРОЦЕССЕ ГИДРАТАЦИИ

FEATURES OF CHANGING THE PHASE COMPOSITION OF CEMENT MODIFIED WITH CARBON NANO-PARTICLES IN THE COURSE OF HYDRATION

Рассматривается использование углеродных наночастиц фуллероидного типа для модифицирования структуры цементных композитов. Показаны результаты рентгенофазовых исследований гидратации основных клинкерных минералов цемента в присутствии углеродных наночастиц. На основании представленных результатов сделан вывод о влиянии наномодификатора на процесс гидратации цементного композита.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, наноструктурное модифицирование, углеродные наночастицы.

The paper discusses the use of carbon nano-particles of fulleroid type for modifying the structure of cement composites. The results of X-ray diffraction research of cement hydration of basic clinker minerals in the presence of carbon nano-particles are demonstrated. On the basis of the presented results, a conclusion is made about the influence of nano-modifier on the process of cement composite hydration.

Keywords: X-ray analysis, nanostructure modification, carbon nano-particles.

Одним из современных эффективных подходов в создании бетонов нового поколения является модификация их структуры путем введения наночастиц (предварительно синтезированных и стабилизированных) в матрицу либо их синтеза непосредственно в матрице. В обоих случаях переход от макрообъектов к частицам с размерами ниже некоторой пороговой величины приводит к качественным изменениям физико-химических свойств как отдельных соединений, так и получаемых на их основе систем [3, 11].

Как известно, органические добавки по большей части не изменяют состав продуктов гидратации, а в основном влияют на процессы кристаллизации, что закономерно отражается на формировании пространственной структуры.

В то же время добавки неорганического происхождения в силу своей химической активности не только воздействуют на скорость протекания гидратационных реакций, но и способствуют изменению фазового состава цементного камня, в том числе и за счет связывания портландита в малорастворимые соединения, тем самым обеспечивая повышение прочности и долговечности композитов [12, 13]. В случае применения наномодификаторов (НМ, иначе фуллероидные углеродные наночастицы — ФУН) реализуется механизм протекания процессов структурообразования по второму варианту.

Впервые исследования в данной области были проведены в СПбГАСУ [1, 7], где в настоящее время накоплен большой массив научных

и практических результатов. В частности, применение наномодифицированных полифункциональных добавок в пластичных растворных и бетонных смесях позволило разработать составы, обеспечивающие не только повышение подвижности и сохраняемости смесей, но и увеличение прочности, морозостойкости и водонепроницаемости данных цементных композитов [2]. А исследования по определению эффекта действия углеродных наноструктур в малоподвижных и жестких смесях на примере технологии безопалубочного формования выявили благоприятное влияние углеродных наночастиц на реологические особенности смесей и на физико-механические характеристики наномодифицированных бетонов [4, 5, 9, 10].

Для подтверждения выявленного ранее благоприятного действия углеродных наночастиц фуллероидного типа на структурообразование цементного камня и бетона [6, 8] был проведен качественный рентгенофазовый анализ (РФА) с помощью порошкового дифрактометра «D2 PHASER Bruker».

Целью проведения РФА являлось сравнение фазового состава контрольного и наномодифицированного цементного камня в различном возрасте и определение особенностей кинетики изменения фазового состава в процессе гидратации цемента.

Съемка была проведена в угловом диапазоне 2Θ между 10 и 80° . Условия проведения съемки:

- материал анода рентгеновской трубки — кобальт ($K_{\alpha 1} \lambda = 1,78897 \text{ \AA}$);
- время экспозиции в точке — $0,2 \text{ с}$;
- ускоряющее напряжение $U_{\text{уск}} = 30 \text{ кВ}$;
- ток цепи анода $i = 10 \text{ мА}$.

Кинетика процессов гидратации определялась по пикам силикатов кальция (алита C_3S и белита C_2S) (рис. 1). Данные основные клинкерные минералы расходуются в процессе гидратации цемента. На основании сравнения динамики снижения и величины остаточных пиков C_3S и C_2S можно сделать вывод о степени (глубине) гидратации.

Проведенный анализ полученных рентгенограмм в возрасте 28 суток (рис. 2) показал, что фазовый состав гидратных новообразований, формирующихся в процессе твердения в присутствии углеродных наночастиц фуллероидно-

го типа, не имеет принципиальных отличий от контрольного (немодифицированного) цементного камня, таким образом, образование новых элементных фаз, отличных от имеющихся, в контрольном составе не происходит.

Для оценки изменения фазового состава была проведена съемка рентгенофазового состава в различном возрасте (1, 2, 7, 28 суток). Выделение основных интенсивностей негидратированных C_3S и C_2S позволило оценить скорость и полноту протекания процесса гидратации данных минералов.

Первые сутки (рис. 3, а, б; рис. 4, а, б) характеризуются различной интенсивностью пиков силикатов кальция модифицированного и контрольного составов, но общий характер рентгенограмм свидетельствует о замедлении реакции модифицированного состава в начальный период времени. Вероятной причиной является способность ФУН выступать центрами кристаллизации новообразований, благодаря чему уменьшается размерность кристаллогидратов и возрастает их количество.

Уже во вторые сутки происходит резкое уменьшение всех основных пиков силикатов кальция (рис. 3, в, г; рис. 4, в, г) в модифицированном цементном камне, что является показателем ускорения прохождения реакции гидратации. Причиной данного эффекта является большое количество мелких новообразований, образовавшихся в первые сутки, обладающих, как следствие, большей удельной поверхностью и, соответственно, большим потенциалом поверхностной энергии. Это предопределяет адсорбцию частичками новообразований большого количества воды, увеличение в последующем числа контактов между частицами и положительно сказывается на процессе гидратации цемента.

На 7-е сутки (рис. 3, д, е; рис. 4, д, е) мы видим примерно одинаковую величину интенсивности пиков силикатов кальция, что говорит о выравнивании степени процесса гидратации на данном этапе.

После 28 суток (рис. 3, ж, з; рис. 4, ж, з) интенсивность пиков силикатов кальция в модифицированном цементном камне меньше интенсивности пиков контрольного (немодифицированного), что свидетельствует о дополнительном увеличении степени гидратации при введении в цемент ФУН.

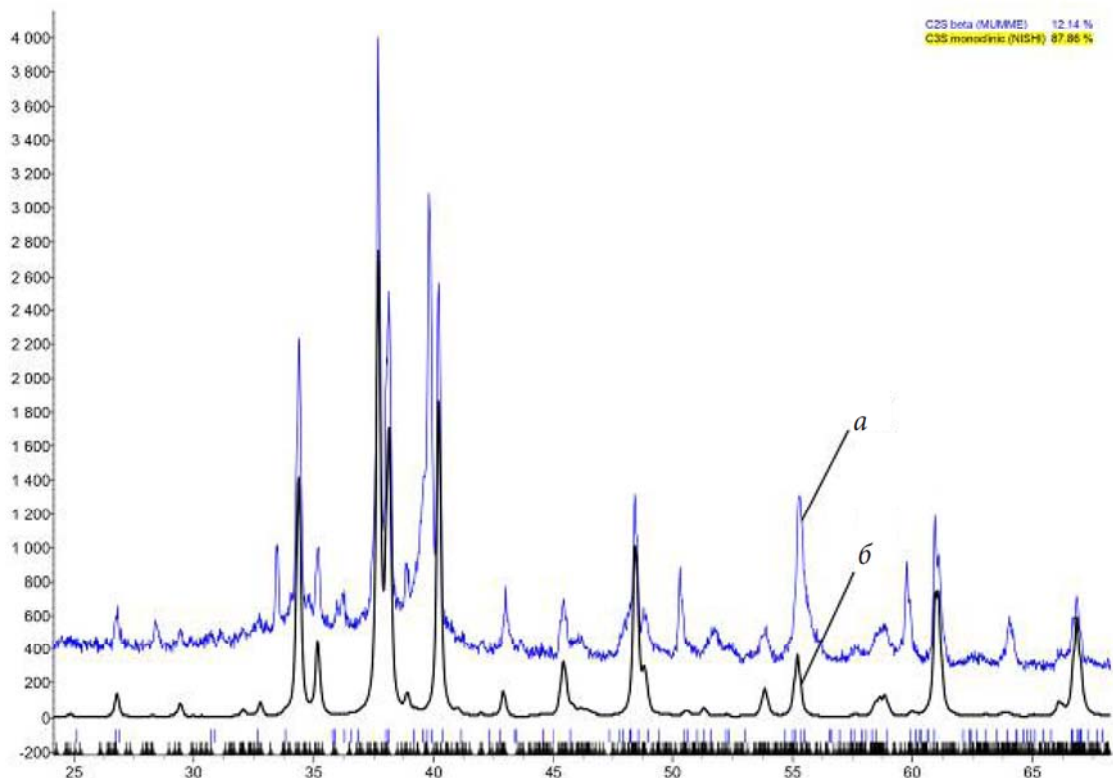


Рис. 1. Рентгенограмма цементного камня с наложением спектра интенсивностей алита и белита: *a* — рентгенограмма цементного камня; *б* — рентгенограмма алита и белита

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

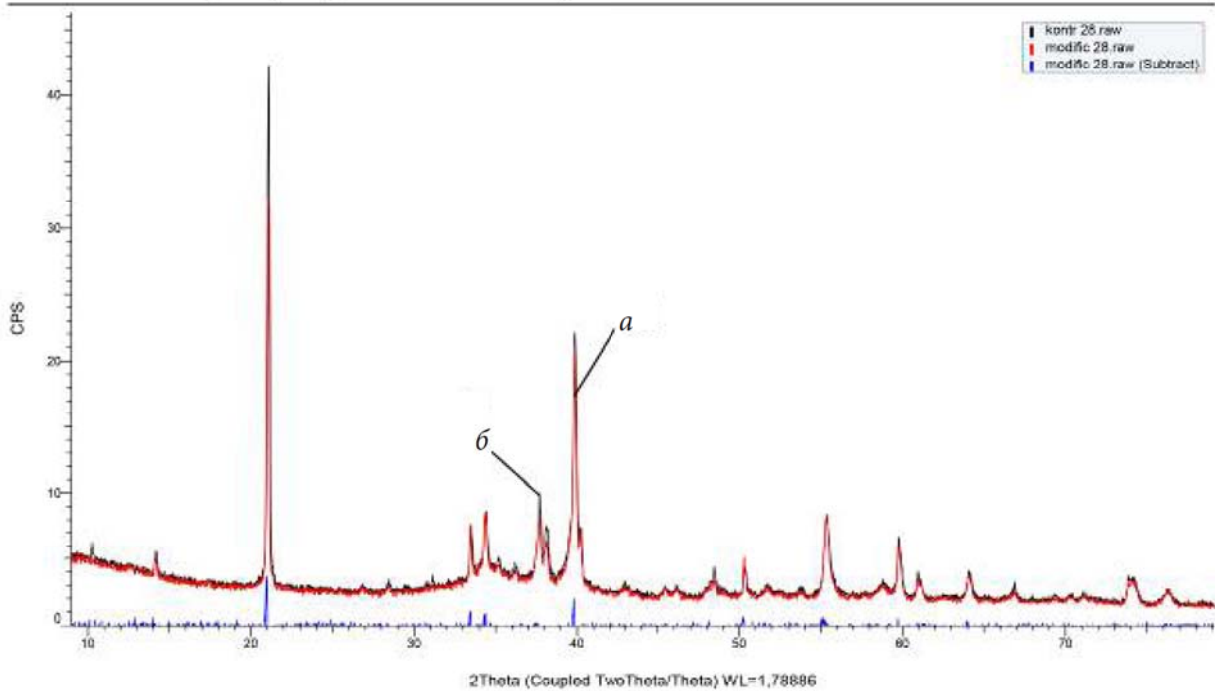


Рис. 2. Порошковая рентгенограмма в возрасте 28 суток с наложением контрольного и НМ составов

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

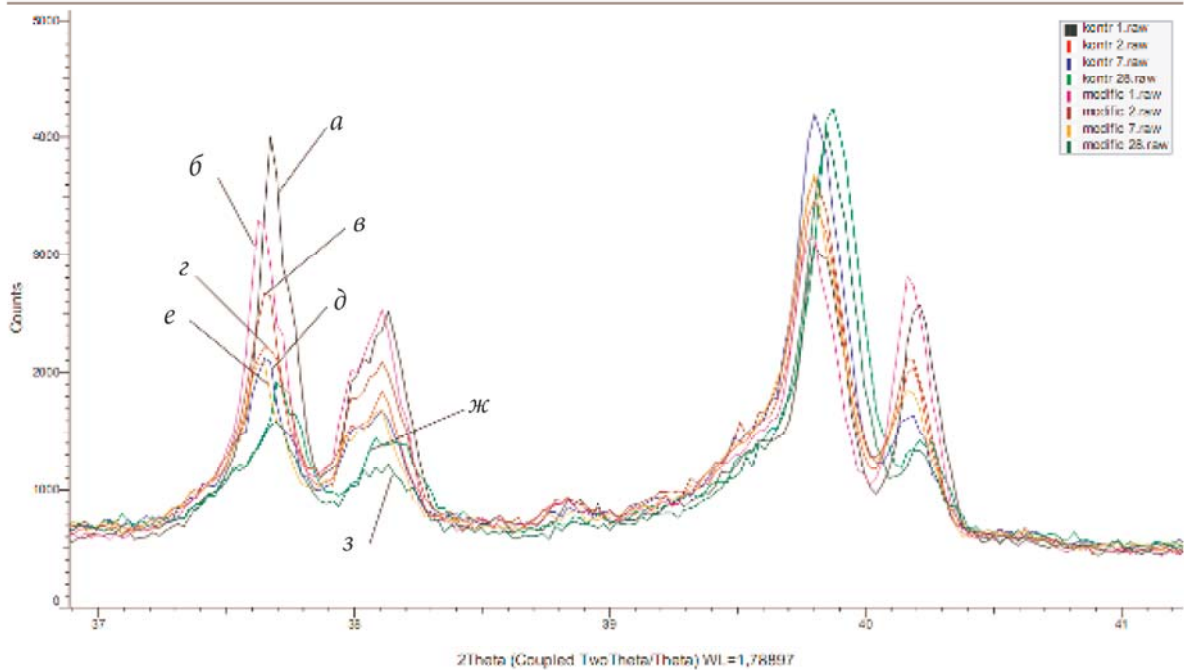


Рис. 3. Участок рентгенограмм цементного камня в интервале $2\Theta = 37-41^\circ$ (контр. — контрольный (немодифицированный), НМ — наномодифицированный): а — 1-е сутки контр.; б — 1-е сутки НМ; в — 2-е сутки контр.; г — 2-е сутки НМ; д — 7-е сутки контр.; е — 7-е сутки НМ; ж — 28-е сутки контр.; з — 28-е сутки НМ

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

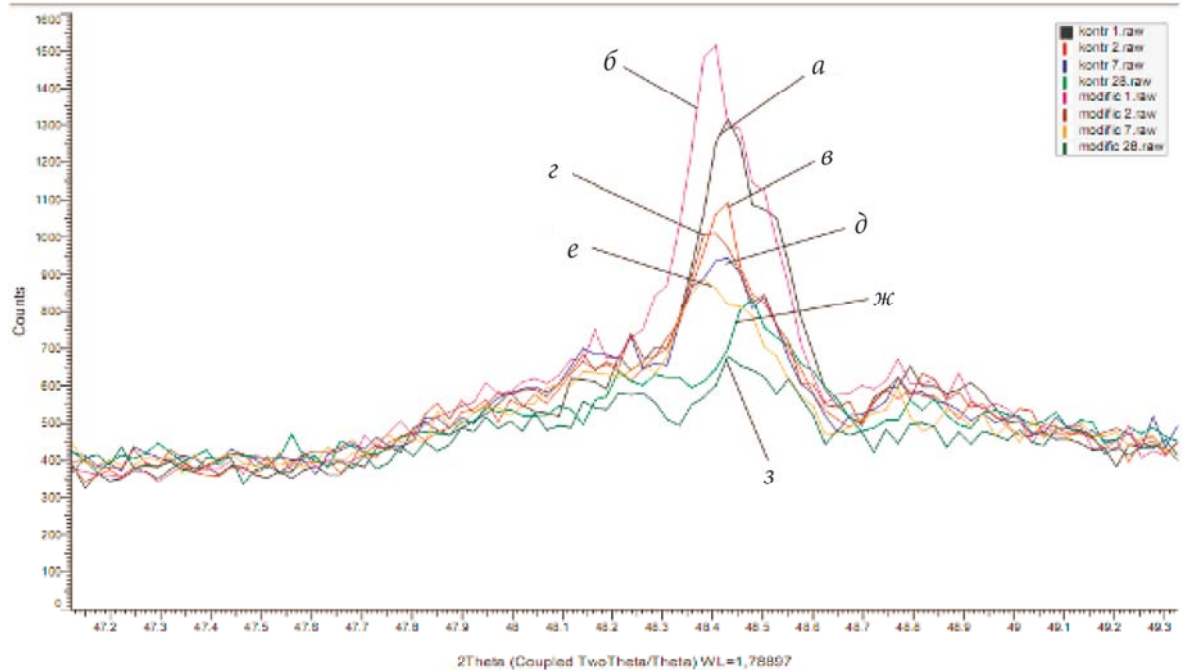


Рис. 4. Участок рентгенограмм цементного камня в интервале $2\Theta = 47,2-49,3^\circ$ (контр. — контрольный (немодифицированный), НМ — наномодифицированный): а — 1-е сутки контр.; б — 1-е сутки НМ; в — 2-е сутки контр.; г — 2-е сутки НМ; д — 7-е сутки контр.; е — 7-е сутки НМ; ж — 28-е сутки контр.; з — 28-е сутки НМ

Таким образом, РФА показал, что НМ не вызывает образование новых элементных фаз, отличных от имеющихся, но положительно влияет на кинетику процесса гидратации. Результатом его влияния является увеличенная глубина гидратации цементного камня в раннем возрасте до 28 суток включительно.

Данные результаты подтверждают эффективность применения углеродных наночастиц как модификаторов структуры цементного камня и, как следствие, бетона за счет изменения кинетики процесса гидратации цемента.

Библиографический список

1. Бальмаков М. Д., Пухаренко Ю. В. Нанокomпозиционное материаловедение // Вестник гражданских инженеров. 2005. № 3(4). С. 53–57.
2. Ковалева А. Ю., Аубакирова И. У., Староверов В. Д. Опыт промышленного применения наномодифицированных бетонных смесей // Вестник гражданских инженеров. 2008. № 3(16). С. 74–76.
3. Королев Е. В. Основные принципы практической нанотехнологии в строительном материаловедении // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2009. № 1. С. 66–79.
4. Магдеев У. Х., Пухаренко Ю. В., Морозов В. И., Рыжов Д. И. Особенности реологических характеристик малоподвижных наномодифицированных бетонных смесей // Фундаментальные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2012 году: сб. науч. тр. ВолгГАСУ. 2013. С. 369–372.
5. Пухаренко Ю. В., Рыжов Д. И., Староверов В. Д. Наномодифицированные добавки в бетоны для транспортного строительства // Транспорт Российской Федерации. 2014. № 5 (54). С. 48–52.
6. Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Никитин В. А., Летенко Д. Г., Староверов В. Д. Модифицирование цементных композитов смешанным наоуглеродным материалом фуллероидного типа // Технология бетонов. 2013. № 12 (89). С. 13–15.
7. Пухаренко Ю. В., Никитин В. А., Летенко Д. Г. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей // Строительные материалы: Наука. 2006. № 8. С. 11–13.
8. Пухаренко Ю. В., Рыжов Д. И. О влиянии углеродных фуллероидных наночастиц на тепловыделение цементного // Вестник гражданских инженеров. 2013. № 4 (39). С. 156–161.

9. Рыжов Д. И. О долговечности бетонов из наномодифицированных смесей // Вестник гражданских инженеров. 2013. № 2 (37). С. 146–151.

10. Рыжов Д. И. Применение наномодифицированных добавок для железобетонных изделий // Вестник гражданских инженеров. 2015. № 6 (53). С. 146–150.

11. Сергеев Г. Б. Размерные эффекты в нанохимии // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 22–29.

12. Химические и минеральные добавки в бетон / под ред. А. В. Ушерова-Маршака. Харьков: Колорит, 2005. 280 с.

13. Ушеров-Маршак А. В. Оценка эффективности влияния химических и минеральных добавок на ранние стадии гидратации цементов // Неорганические материалы. 2004. Т. 40, № 8. С. 1014–1019.

References

1. Bal'makov M. D., Pukharenko Yu. V. *Nanokompozitsionnoe materialovedeni* [Nano-composite materials science]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers*, 2005, no. 3(4), pp. 53–57.
2. Kovaleva A. Yu., Aubakirova I. U., Staroverov V. D. *Opyt promyshlennogo primeneniya nanomodifitsirovannykh betonnykh smesey* [An experience of industrial application of nano modified concrete mixes]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers*, 2008, no. 3(16), pp. 74–76.
3. Korolev E. V. *Osnovnye printsipy prakticheskoy nanotekhnologii v stroitel'nom materialovedenii* [The basic principles of practical nanotechnology in construction materials science]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve. Nauchnyy internet-zhurnal – Nanotechnology in a construction. Scientific online journal*, 2009, no. 1, pp. 66–79.
4. Magdeev U. Kh., Pukharenko Yu. V., Morozov V. I., Ryzhov D. I. *Osobennosti reologicheskikh kharakteristik malopodvizhnykh nanomodifitsirovannykh betonnykh smesey* [Features of rheological characteristics of the low workability concrete mix]. *Fundamental'nye issledovaniya RAASN po nauchnomu obespecheniyu razvitiya arkhitektury, gradostroitel'stva i stroitel'noy otrasti Rossiyskoy Federatsii v 2012 godu* [Basic research works of RAACS on scientific ensuring of development of architecture, town planning and construction the Russian Federation in 2012]. *Trudy VolgGASU – Selected works VSUACE*, 2013, pp. 369–372.
5. Pukharenko Yu. V., Ryzhov D. I., Staroverov V. D. *Nanomodifitsirovannye dobavki v betony dlya transportnogo stroitel'stva* [Nano-modified additives in concrete for transport construction]. *Transport Rossiyskoy Federatsii – Transport of the Russian Federation*, 2014, no. 5 (54), pp. 48–52.

6. Pukharenko Yu. V., et al. *Modifitsirovanie tsementnykh kompozitov smeshannym nanouglerodnym materialom fulleroidnogo tipa* [Modifying of cement composites the mixed nano-carbon material of fulleroid type]. *Tekhnologiya betonov – Technology of concrete*, 2013, no. 12 (89), pp. 13–15.

7. Pukharenko Yu. V. Nikitin V. A., Letenko D. G. *Nanostrukturirovanie vody zatvoreniya kak sposob povysheniya ehffektivnosti plastifikatorov betonnykh smesey* [Nanostructurization of gauged water as method of increasing the efficiency of concrete mix plasticizing agents]. *Stroitel'nye materialy. – Construction materials*, 2006, no. 8, pp. 11–13.

8. Pukharenko Yu. V., Ryzhov D. I. *O vliyanii uglerodnykh fulleroidnykh nanochastits na teplovydelenie tsementnogo* [About the influence of carbon fulleroid nano-particles to thermal emission the cement paste]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers*, 2013, no. 4 (39), pp. 156–161.

9. Ryzhov D. I. *O dolgovechnosti betonov iz nanomodifitsirovannykh smesey* [About the durability of concrete from nanomodified mixtures]. *Vestnik grazhdanskikh*

inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers, 2013, no. 2 (37), pp. 146–151.

10. Ryzhov D. I. *Primenenie nanomodifitsirovannykh dobavok dlya zhelezobetonnykh izdeliy* [Application of nanomodified additives in the manufacturing of reinforced concrete products]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers*, 2015, no. 6 (53), pp. 146–150.

11. Sergeev G. B. *Razmernye ehffekty v nanokhimii* [Dimensional effect in nano-chemistry]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal – Russian chemistry journal*, 2002, vol. XLVI, no. 5, pp. 22–29.

12. *Khimicheskie i mineral'nye dobavki v beton* [Chemical and mineral additives in concrete]. Ed. by Usherov-Marshak A. V. Khar'kov, Kolorit Publ., 2005, 280 p.

13. Usherov-Marshak A. V. *Otsenka ehffektivnosti vliyaniya khimicheskikh i mineral'nykh dobavok na rannie stadii gidratatsii tsementov* [Efficiency evaluation of chemical and mineral additives influence on early stages of cement hydration]. *Neorganicheskie materialy – Inorganic materials*, 2004, vol. 40, no. 8, pp. 1014–1019.