НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 1, с. 110–116

УДК 666.972.16

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ДОБАВОК НАНОТУБУЛЯРНОЙ МОРФОЛОГИИ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

© 2020 г. О. В. Артамонова[1], *, Г. С. Славчева[1], М. А. Шведова[1]

[1]*Воронежский государственный технический университет, Московский просп., 14, Воронеж, 394026 Россия*

**e-mail: ol_artam@rambler.ru*

Поступила в редакцию 07.03.2019 г.
После доработки 28.06.2019 г.
Принята к публикации 11.07.2019 г.

Выявлена эффективность влияния наноразмерных хризотиловых и углеродных частиц трубчатой морфологии на кинетику гидратации и твердения, структурообразование и прочность цементных систем. Установлено, что родственные по кристаллохимическому строению гидратным новообразованиям хризотиловые нанотрубки являются наиболее эффективным модификатором, поскольку обеспечивают ускорение процессов гидратации и твердения в 30 раз и трехкратное повышение прочности цементного камня. Химически инертные по отношению к минералам цементного клинкера и продуктам его гидратации углеродные нанотрубки обеспечивают ускорение процессов гидратации и твердения в 9 раз, повышение прочности – в 1.5 раза.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, хризотиловые нанотрубки, цементные системы, структурообразование, наномодифицирование

DOI: 10.31857/S0002337X20010029

ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных способов регулирования свойств строительных композитов является введение в исходную сырьевую смесь добавок органической и неорганической природы [1]. Анализ литературы показывает, что наиболее эффективными модификаторами цементных систем являются комплексные органо-минеральные добавки [2], а также нанодобавки, в частности углеродные нанотрубки (**УНТ**) [3–9].

В работах [3–8] по модифицированию цементных систем установлено, что введение УНТ в цементные системы способствует более полному протеканию процессов гидратации цемента и ускорению кинетики набора прочности цементного камня на 20–40% за счет уменьшения портландитовой фазы. Кроме того, применение УНТ позволяет эффективно регулировать вязко-пластические свойства цементного теста, а также повысить морозостойкость и водонепроницаемость цементных композитов. Однако данные об оптимальной концентрации УНТ являются противоречивыми. Например, по данным [4–6], оптимальная дозировка УНТ составляет от 0.0001 до 0.1%, по данным [7, 8] – 0.0005–0.0007% от массы цемента.

В наших исследованиях [1, 9] теоретически обосновано и экспериментально показано, что наряду с УНТ хризотиловые нанотрубки (**ХНТ**) могут рассматриваться в качестве наномодификатора цементных систем, поскольку обладают родственным кристаллохимическим строением по отношению к гидратным фазам новообразований цементного камня.

Целью данной работы являлось изучение эффективности влияния УНТ и ХНТ на кинетику гидратации и твердения, структурообразование и прочность цементных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для наномодифицирования цементных систем использовался портландцемент ЦЕМ I 42.5 (ГОСТ 31108 – 2016), техническая вода, УНТ фуллероидного типа марки Nanocyl-7000 (l = 700–3000 нм, d = 5–35 нм), полученные с помощью химического осаждения из газовой фазы [10], и ХНТ (l = 100–700 нм, d = 25–50 нм), полученные гидротермальным синтезом по методике, предложенной в работе [9].

Модифицирование цементных систем проводили соответствующими добавками УНТ (система Ц–УНТ) и ХНТ (система Ц–ХНТ) при их дозировке 1–0.0001% от массы цемента (В/Ц = 0.33). Стоит отметить, что наночастицы УНТ и ХНТ сначала добавляли в воду затворения и полученную суспензию подвергали ультразвуковой обработке с целью активации. Ранее [1, 9] установлено, что оптимальная дозировка наночастиц УНТ и ХНТ составляет 0.01% от массы цемента, поэто-

му дальнейшие исследования проведены для цементных систем с данной дозировкой.

Изучение кинетики гидратации цемента, структурообразования и прочности наномодифицированного цементного камня проводили в сравнении с эталонной цементной системой без добавок (Ц–H_2O). Параметры кинетики процесса гидратации цемента изучали в условиях термостатирования при температурах 0, 20, 40, 60°C (273, 293, 313, 333 K) с продолжительностью процесса 1, 3, 7, 14, 28 сут.

Кинетику гидратации и фазовый состав цементного камня контролировали рентгендифрактометрическим методом (CuK_α-излучение, λ = = 1.541788 Å, дифрактометр ARL X'TRA); обработка дифрактометрических данных осуществлялась автоматически с использованием компьютерной программы PDWin 4.0 [11]. Степень гидратации цементных систем рассчитывали по содержанию $3CaO \cdot SiO_2$ (C_3S) путем сравнения их дифрактограмм с дифрактограммой образца из цементного клинкера [12]:

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

где $I_{мод}$ – интенсивность дифракционного максимума при d = 2.75 Å фазы $3CaO \cdot SiO_2$ образцов разного состава по видам добавки и срокам гидратации цемента; I_0 – интенсивность дифракционного максимума при d = 2.75 Å фазы $3CaO \cdot SiO_2$ исходного цемента.

Кинетика гидратации описывались формально-кинетическим уравнением [1, 12]:

$$C_г = (k\tau)^n, \quad (2)$$

где $C_г$ – степень гидратации цемента в г/г к моменту времени τ в сут; k – константа скорости гидратации, n – показатель степени кинетического уравнения.

Исходя из уравнения (2) для всех указанных выше условий получали изотермы степени гидратации и на их основе вычисляли $n_{ср}$. С учетом этой величины из логарифмического уравнения

$$\ln(C_г) = n_{ср}\ln(K_{ср}) + n_{ср}\ln(\tau) \quad (3)$$

определяли $\ln(K_{ср})$ для каждой из температур и далее рассматривали аррениусовскую зависимость $\ln K_{ср} = f(1/T)$, по которой рассчитывали эффективную энергию активации (**ЭЭА**) как показателя, характеризующего энергетику развития процесса гидратации в условиях применения добавок наномодификаторов структурообразования.

Для оценки морфологии структуры цементного камня использовали сканирующий зондовый микроскоп JEOL JSM – 7001F. Предел прочности при сжатии образцов цементного камня размером 5 × 5 × 5 см определяли через 1, 3, 7, 14, 28 сут твердения в нормальных условиях на испытательной машине INSTRON Sates 1500HDS. Количество образцов в сериях составляло от 9 до 12, внутрисерийный коэффициент изменчивости результатов испытаний не превышал 7–10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика гидратации и структура наномодифицированных цементных систем. Согласно данным рентгендифрактометрических исследований, в наномодифицированных системах наблюдается существенное ускорение процессов гидратации цемента (табл. 1). Так, в системе Ц–УНТ за 1 сут твердения степень гидратации составляет 67%, что характерно для 14 сут твердения эталонной системы. В системе Ц–ХНТ степень гидратации уже за 1 сут составляет 83%, что характерно для 7 сут твердения системы Ц–УНТ и превышает степень гидратации 75% для эталонной системы Ц–H_2O для 28 сут твердения. Полученные данные согласуются с результатами, представленными в работе [7].

Эффект такого ускорения гидратации объясняется достигаемым снижением ЭЭА процесса в условиях наномодифицирования в 2–2.5 раза по сравнению с немодифицированной системой (табл. 2). Уместно подчеркнуть, что полученное в экспериментах наименьшее значение ЭЭА (64.6 кДж/моль) отвечает варианту применения модифицирующей добавки на основе ХНТ, которые имеют родственное минеральным фазам новообразований твердеющего цемента кристаллохимическое строение, облегчающее образование молекулярных кластеров и зародышей на наночастицах как активных центрах кристаллизации.

Рентгенофазовый анализ эталонной системы показывает, что гидратные соединения представлены преимущественно высокоосновными гидросиликатами кальция ($2CaO \cdot SiO_2 \cdot 0.5H_2O$, $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$) и портландитом ($Ca(OH)_2$), также на всех сроках твердения присутствует исходная непрогидратировавшая фаза алита ($3CaO \cdot SiO_2$). Содержание данных фаз в процессе гидратации постоянно изменяется.

Анализ данных рентгендифрактометрических исследований фазового состава наномодифицированного цементного камня (рис. 1) показал, что в обеих системах фиксируются высокоосновные гидросиликаты кальция состава $3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$ и $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, тоберморитоподобная фаза $xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$, а также небольшое количество алита $3CaO \cdot SiO_2$. При этом в системе Ц–УНТ (рис. 1а) доминирующими фазами являются высокоосновные гидросиликаты кальция, их количество заметно возрастает к 7 сут твердения цементного камня. В системе Ц–ХНТ (рис. 1б) преимущественно фиксируются фаза тоберморита (присутствующая на протяжении всего времени твердения), низкоосновные гидросиликаты кальция $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ и $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 0.5H_2O$,

Таблица 1. Степень гидратации цемента в зависимости от температуры твердения в условиях наномодифицирования добавками УНТ и ХНТ (при их содержании 0.01% от массы цемента)

Состав	Степень гидратации цемента, мас. % для продолжительности процесса				
	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
			273 K*		
Ц–H_2O	16	25	36	48	51
Ц–УНТ	49	55	64	69	73
Ц–ХНТ	66	68	73	75	76
			293 K*		
Ц–H_2O	21	35	58	65	75
Ц–УНТ	67	78	87	88	89
Ц–ХНТ	83	90	92	93	93
			313 K*		
Ц–H_2O	58	64	71	75	80
Ц–УНТ	91	94	95	96	96
Ц–ХНТ	94	95	96	97	98
			333 K*		
Ц–H_2O	74	79	80	82	85
Ц–УНТ	94	95	96	97	97
Ц–ХНТ	96	96	97	97	98

* Температура твердения.

Таблица 2. Кинетические параметры процесса гидратации цемента, модифицированного нанодобавками (0.01% мас. %), в зависимости от температуры

Состав	$K_{ср}$ при температурах твердения				$n_{ср}$	E_a, кДж/моль
	273 K	293 K	313 K	333 K		
Ц–H_2O	17.53	25.40	27.72	31.68	0.13	173.4
Ц–УНТ	42.84	53.55	56.00	57.29	0.08	76.2
Ц–ХНТ	46.53	58.19	62.71	67.19	0.03	64.6

Примечание. $K_{ср}$ – константа скорости гидратации.

низкоосновной гидроалюминат кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$, количество приведенных фаз возрастает с увеличением времени твердения. Кроме того, в системе Ц–ХНТ фаза портландита $Ca(OH)_2$ фиксируется лишь в течение 1 сут твердения, в дальнейшем она отсутствует.

Стоит отметить, что фаза алита в системе Ц–УНТ исчезает к 7 сут твердения, а в системе Ц–ХНТ – к 3 сут, что подтверждает ускорение процессов гидратации цемента в модифицированных системах.

Исходя из полученных данных можно предположить, что ХНТ, являясь химически активными добавками, действуют при формировании цементного камня по двум механизмам. Во-первых, являются дополнительными центрами кристаллизации и, соответственно, играют каталитическую роль, что подтверждается выявленным эффектом ускорения процесса гидратации цемента при наномодифицировании. Во-вторых, возможно непосредственное взаимодействие наноразмерных частиц в гетерогенных процессах фазообразования, о чем свидетельствуют отсутствие фазы портландита $Ca(OH)_2$ и преобладание низкоосновных (гидросиликатов и гидроалюминатов) гидратных соединений кальция в структуре цементирующего вещества.

Формирование при наномодифицировании $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$, $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ и $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 0.5H_2O$, очевидно, связано с кристаллохимическим строением ХНТ, которые состоят из структурных слоев, ограниченных с внутренней стороны кремнекислородной сеткой, а с внешней – сеткой, отвечающей гидроксиду магния. Ионы

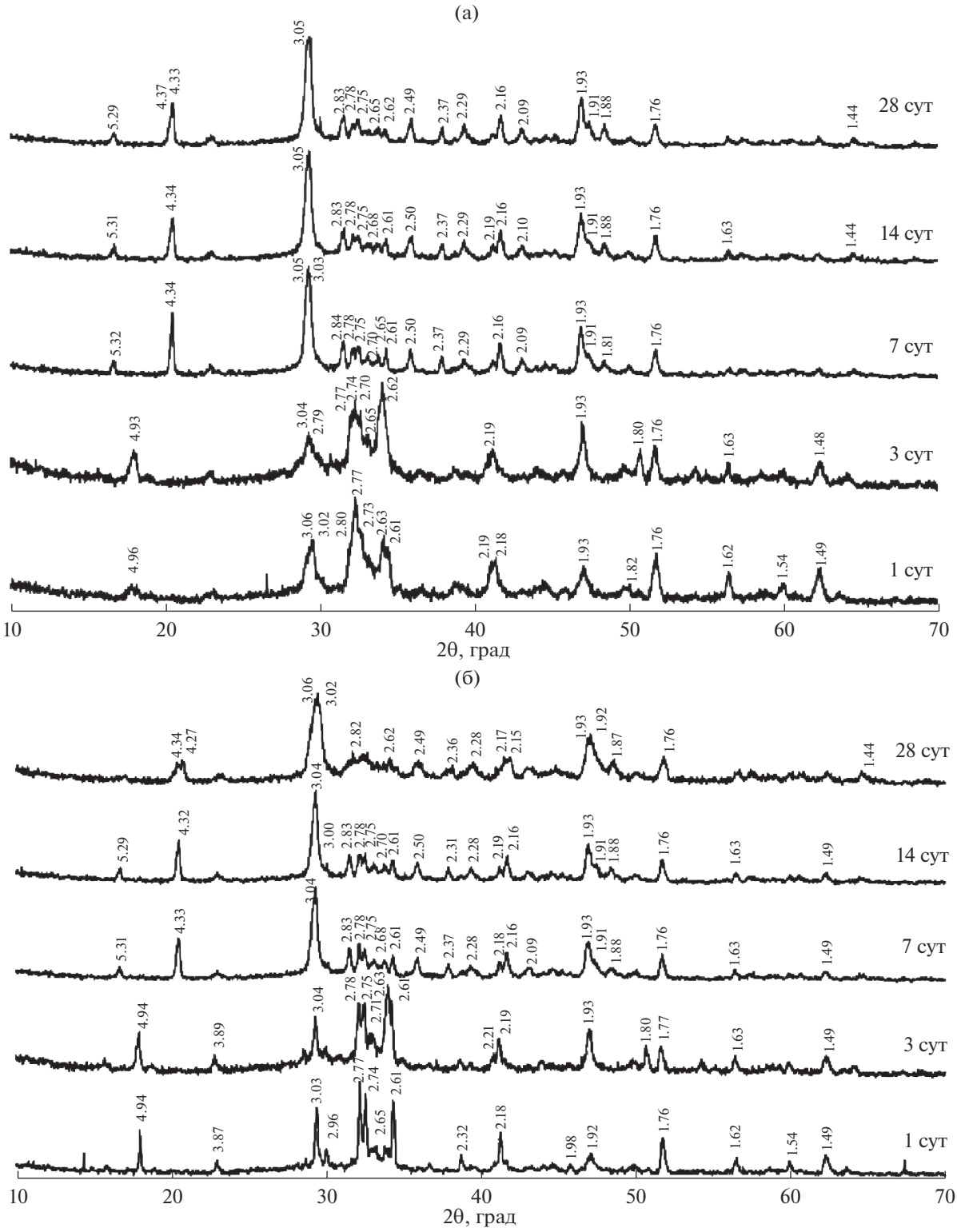

Рис. 1. Рентгендифрактометрические исследования процесса гидратации цементного камня, модифицированного УНТ (а), ХНТ (б): $3CaO \cdot SiO_2$ (d = 3.02, 2.75, 2.61, 2.18, 1.76, 1.48); $xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ (d = 3.07, 2.97, 2.80, 2.28, 1.83); $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (d = 3.07, 2.8, 1.83, 1.67, 1.53); $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 0.5H_2O$ (d = 3.04, 2.7, 1.9, 1.8); $3CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ (d = 3.03, 2.47, 1.77, 1.63, 1.51); $3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$ (d = 3.07, 2.82, 2.72, 2.28, 2.17); $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$ (d = 2.86, 2.46, 2.31, 2.1, 1.93, 1.86); $Ca(OH)_2$ (d = 2.63, 1.93, 1.79, 1.45) [11].

Ca^{2+}, образующиеся в результате гидратации минералов цементного клинкера, способны встраиваться в позиции, не занятые ионами Mg^{2+}. В результате этого взаимодействия и происходит дополнительное формирование гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. При этом суммарный гетерогенный процесс образования гидросиликатных фаз можно разделить на следующие стадии:

1-я стадия – растворение и гидратация C_3S и C_3A

$$Ca_3SiO_5 + 3H_2O \rightarrow 3Ca^{2+} + 4OH^- + H_2SiO_4^{-2},$$

$$Ca_3Al_2O_6 + 6H_2O \rightarrow 3Ca^{2+} + \\ + 2Al^{3+} + 12OH^- \rightarrow Ca_3Al_2(OH)_{12};$$

2-я стадия – “встраивание” ионов Ca^{2+} в структуру хризотила

$$Ca^{2+} + Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 2OH^- \rightarrow \\ \rightarrow [CaMg_2Si_2O_5(OH)_4] + Mg(OH)_2;$$

3-я стадия – формирование гидросиликатов и гидроалюминатов кальция

$$xCa^{2+} + 2(x-1)OH^- + H_2SiO_4^{2-} \rightarrow \\ \rightarrow (CaO)_x - (SiO_2) - (H_2O)_y,$$

$$Ca_3Al_2O_6 + 6H_2O + Ca(OH)_2 \rightarrow \\ \rightarrow 4Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 14OH^- \rightarrow \\ \rightarrow [Ca_2Al(OH)_6]_2(OH)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow \\ \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O.$$

При этом формируются кристаллические сростки низкоосновных гидросиликатов кальция с соотношением $C/S \leq 1.0$ и гидроалюминатов кальция вместо первичных кристаллогидратов типа портландита или высокоосновных гидросиликатов кальция.

По данным сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**), микроструктура цементирующего вещества представлена типичным аморфным C–S–H-гелем, преимущественно представляющим собой плохо закристаллизованные агрегированные новообразования неправильной округлой формы (рис. 2). При этом размеры частиц новообразований и пор немодифицированного и модифицированного образцов цементного камня заметно отличаются. Структура цементного камня без наномодификаторов (рис. 2а) является неоднородной, характеризуется наличием более крупных пор и агрегатов частиц новообразований, остаточных зерен негидратированного цементного клинкера.

Для наномодифицированного цементного камня размер образовавшихся кристаллитов, пор C–S–H-геля существенно меньше, чем в эталонной немодифицированной системе (рис. 2б, 2в). В данных системах преобладают очень мелкие агрегаты кристаллитов гидросиликатов кальция, практически не наблюдаются остаточные зерна цементного

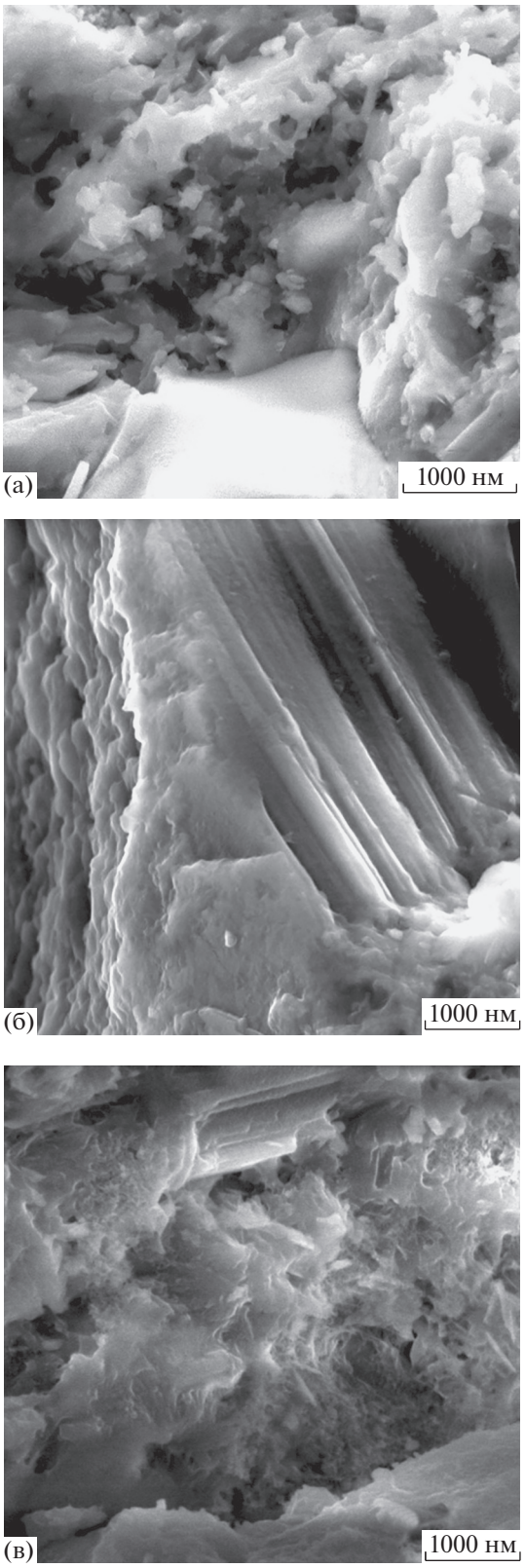

Рис. 2. Микрофотографии цементного камня (время твердения 28 сут): Ц–H_2O (а), Ц–УНТ (б), Ц–ХНТ (в).

Таблица 3. Кинетика гидратации и кинетика набора прочности немодифицированной и наномодифицированных цементных систем (В/Ц = 0.33)

Состав системы	Степень гидратации, % (по C_3S) – над чертой; предел прочности при сжатии, МПа – под чертой					Объем пор, $см^3/см^3$
	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут	
Ц–H_2O	21/16.9	35/22.6	58/29.8	65/35.2	75/53.8	0.30
Ц–УНТ	67/23.5	78/42.3	87/48.9	88/66.0	89/80.0	0.28
Ц–ХНТ	83/55.7	90/75.1	92/95.7	93/120.6	93/150.4	0.25

клинкера. В сформировавшейся структуре цементного камня, модифицированного УНТ (рис. 2б), также отмечается наличие волокнистых и пластинчатых кристаллических агрегатов. В результате структура цементного камня с УНТ и ХНТ оказывается более плотной и однородной, с большим количеством контактов между гидратными частицами новообразований.

Кинетика набора прочности модифицированных цементных систем. Установлено, что в наномодифицированных системах скорость роста прочности цементного камня и достигаемые ее значения существенно выше, чем в эталонной системе (табл. 3). Так, в системе Ц–УНТ на всех сроках твердения прочность на сжатие приблизительно в 2 раза больше, чем в эталонной системе и к 28 сут твердения составляет 80.0 МПа, тогда как в системе Ц–H_2O 53.8 МПа. Это обусловлено действием УНТ, которые благодаря волокнистому строению могут выступать как наноармирующие элементы структуры цементного камня.

В системе Ц–ХНТ уже за 1 сут твердения достигается прочность на сжатие 55.7 МПа, в то время как в системе Ц–H_2O такая величина прочности вообще не обеспечивается, а для системы Ц–УНТ достигается после 7 сут твердения. В результате, к 28 сут твердения, нормативным для цементного камня, в системе Ц–ХНТ значение прочности на сжатие составляет 150.4 МПа, что почти в 3 раза больше, чем в эталонной системе. Повышение прочности в данной системе закономерно обусловлено действием следующих факторов: увеличением степени гидратации цемента (см. табл. 1); преобладанием высокопрочных фаз низкоосновных гидросиликата $xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ и гидроалюмината $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$ кальция и отсутствием малопрочной фазы портландита $Ca(OH)_2$ (согласно данным рентгендифрактометрических исследований); повышением плотности и однородности структуры цементирующего вещества (согласно данным СЭМ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексные экспериментальные исследования кинетики гидратации, структурообразования и твердения цементных систем позволили установить, что использование хризотиловых нанотрубок в данных системах является наиболее эффективным.

Установлено, что введение в цементные системы нанотрубок способствует ускорению процессов гидратации цемента для системы Ц–УНТ в 9 раз, а для системы Ц–ХНТ – в 30 раз. При модифицировании цементных систем ХНТ это обусловлено их каталитической ролью и возможностью непосредственного участия в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений; для УНТ это связано с дополнительным структурированием воды затворения [5], с другой стороны, УНТ являются наноармирующими элементами и, как следствие, могут значительно зонировать пространство кристаллизационной структуры цементного камня.

Выявлено ускорение процессов твердения и повышение прочности цементного камня. В системе Ц–ХНТ за 1 сут, в системе Ц–УНТ за 7 сут твердения достигается прочность на сжатие 55 МПа, которая в немодифицированной системе обеспечивается только после 28 сут твердения. В результате, прочность цементного камня, модифицированного УНТ, к 28 сут твердения выше в 1.5 раза (80 МПа), а модифицированного ХНТ выше в 3 раза (150.4 МПа) по сравнению с эталонной немодифицированной системой (53.8 МПа). Это обусловлено изменением фазового состава и микроструктуры цементного камня при модифицировании нанотрубками, а именно: увеличением объема новообразований, плотности и однородности структуры цементирующего вещества, преобладанием высокопрочных фаз низкоосновных гидросиликата $xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ и гидроалюмината $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$ кальция и отсутствием малопрочной фазы портландита $Ca(OH)_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С.* Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 3. Эффективное наномодифицирование систем твердения цемента и структуры цементного камня (критерии и условия) // Строит. материалы. № 10. 2015. С. 54–64.
2. *Артамонова О.В., Славчева Г.С., Чернышов Е.М.* Эффективность применения комплексных наноразмерных добавок для цементных систем // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 10. С. 1105–1110.
3. *Muhd Norhasri M.S., Hamidah M.S., Mohd Fadzil A.* Applications of using nano material in concrete: A review // Constr. Build. Mater. 2017. V. 133. P. 91–97.
4. *Пухаренко Ю.В., Никитин В.А.* Модифицирование цементных композитов смешанным наноуглеродным материалом фуллероидного типа // Технология бетонов. 2013. № 12. С. 13–15.
5. *Пухаренко Ю.В., Рыжов Д.И., Староверов В.Д.* Особенности структурообразования цементных композитов в присутствии углеродных частиц фуллероидного типа // Вестн. МГСУ. 2017. Т. 12. Вып. 7(106). С. 718–723.
6. *Nadiv R., Shtein M., Refaeli M. et al.* The Critical Role of Nanotube Shape in Cement Composites // Cem. Concr. Compos. 2016. V. 71. P. 166–174.
7. *Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Пудов И.А. и др.* Структуризация цементных вяжущих матриц многослойными углеродными нанотрубками // Строит. материалы. 2011. № 11. С. 22–24.
8. *Tolchkov Yu.N., Mikhaleva Z.A., Tkachev A.G. et al.* The Effect of a Carbon Nanotubes-Based Modifier on the Formation of the Cement Stone Structure // Adv. Mater. Technol. 2018. № 3. P. 49–56.
9. *Артамонова О.В.* Исследование процессов структурообразования в цементных системах, модифицированных нанотрубками хризотила // Вестн. центрального регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук. 2015. № 14. С. 154–162.
10. Nanocyl [Электронный ресурс] / http://www.nanocyl.com.
11. JCPDS – International Centre for Diffraction Data [Электронный ресурс]. © 1987–1995. JCPDS – ICDD. Newtown Square, PA. 19073. USA.
12. *Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A.* Mechanisms of Cement Hydration // Cem. Concr. Res. 2011. V. 41. P. 1208–1223.