

Известия вузов. Строительство. 2021. № 11. С. 73–82.

ISSN 0536-1052

News of Higher Educational Institutions. Construction. 2021; (11): 73–82.

ISSN 0536-1052

Научная статья

УДК 691.32.001

DOI: 10.32683/0536-1052-2021-755-11-73-82

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЭВОЛЮЦИОННОГО МАРШРУТА ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ТВЕРДЕНИЯ ПРИ МИКРО- И НАНОМОДИФИЦИРОВАНИИ

Евгений Михайлович Чернышов, Ольга Владимировна Артамонова,
Мария Александровна Шведова

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

Аннотация. Рассмотрена идентификация эволюционного маршрута структурообразования гидратационно-синтезной (цементной – полиминеральной) системы твердения в технологии цементных строительных композитов при их микро- и наномодифицировании. Проанализированы и определены средства микро- и наномодифицирования при реализации и интегрировании нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх». Установлено, что наиболее мощным фактором управления структурообразованием гидратационно-синтезной (полиминеральной цементной) системы твердения в рамках эволюционного маршрута формирования твердого состояния являются химические добавки различного уровня дисперсности. Предложена обобщенная систематика механизмов структурно-модифицирующего действия различных добавок.

Ключевые слова: эволюционный маршрут, цементная система твердения, принцип «сверху – вниз», принцип «снизу – вверх», микромодифицирование, наномодифицирование

Для цитирования: Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Шведова М.А. Идентификация эволюционного маршрута формирования цементной системы твердения при микро- и наномодифицировании // Известия вузов. Строительство. 2021. № 11. С. 73–82. DOI: 10.32683/0536-1052-2021-755-11-73-82.

Original article

IDENTIFICATION OF THE EVOLUTIONARY ROUTE OF FORMATION OF THE CEMENT HARDENING SYSTEM DURING MICRO- AND NANOMODIFICATION

Evgeny M. Chernyshov, Olga V. Artamonova, Maria A. Shvedova
Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia

Abstract. The identification of the evolutionary route of the formation of the structure of the hydration-synthesis (cement – polymineral) hardening system as an object of micro- and nanomodification technology in the production of cement building composites is considered. The means of micro- and nanomodification in the implementation and integration of nanotechnological principles «top-down» and «bottom-up» are analyzed and determined. It has been established that the most powerful factor in controlling the

structure formation of a hydration-synthesis (polymneral cement) hardening system within the evolutionary route of solid state formation are chemical additives of various levels of dispersion. A generalized systematics of the mechanisms of structural-modifying action of various additives is proposed.

Keywords: evolutionary route, cement hardening system, top–down principle, bottom–up principle, micromodification, nanomodification

For citation: Chernyshov E.M., Artamonova O.V., Shvedova M.A. Identification of the evolutionary route of formation of the cement hardening system during micro- and nanomodification. *News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2021; (11): 73–82. (In Russ.). DOI: 10.32683/0536-1052-2021-755-11-73-82.

Введение. К настоящему времени в технологии создания композиционных строительных материалов произошел качественный скачок, связанный с формированием наноконцепции в науке и практике. Для определения основных направлений нанотехнологических приемов, используемых при получении структур строительных композиционных материалов, необходимо провести систематизацию закономерностей их образования и развития в соответствии с наноэффектами и наноявлениями, возникающими при получении твердого состояния. При этом необходимо учитывать исходные и промежуточные стадии изменения их субстанционального состояния, а также пространственно-геометрические характеристики в многоуровневом по масштабу (от нано- через микро- до макро-) строении.

Отметим, что цементные композиты как объекты исследования в зависимости от их генезиса имеют два типа организации структур. Первый из них – так называемая «система сложения», являющаяся результатом сложения готовых зернистых частиц. Он относится к макро-, мезо- и микроструктуре. Второй тип – «система роста», которая представляет собой совокупность частиц новой фазы в эволюционном маршруте ее формирования и относится к микро-, субмикро- и наноструктуре. С точки зрения нанотехнологического подхода структурообразование строительных композитов можно представить в виде схемы (рисунок) [1].

Для анализа общей эволюционной модели формирования гидратационно-синтезной (цементной – полиминеральной) системы твердения, а также выявления особенностей формирования любых систем твердения целесообразно придерживаться трактовки И.В. Мелихова [2]. При этом проблема регулирования конденсации вещества в рамках нанотехнологического принципа «снизу – вверх» при опосредованном действии факторов нанотехнологического принципа «сверху – вниз» является важной и решающей.

В данной работе рассматривается идентификация эволюционного маршрута формирования структуры гидратационно-синтезной (цементной – полиминеральной) системы твердения как объекта технологии микро- и наномодифицирования при получении цементных строительных композитов.

Основная часть. Технология получения строительного композита на основе гидратационно-синтезной (полиминеральной цементной) системы состоит в соблюдении и обеспечении заданных рецептурно-технологических условий, которые обеспечивают формирование композиционного материала в виде системы сложения полифракционных частиц заполнителя и портландцементной системы твердения, представляющей собой аморфно-кристалли-



Общая схема структурообразования цементных композиционных материалов при реализации нанотехнологического подхода [1]

General scheme of structure formation of cement composite materials in the implementation of the nanotechnology approach [1]

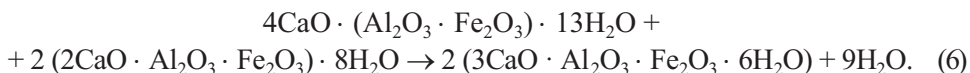
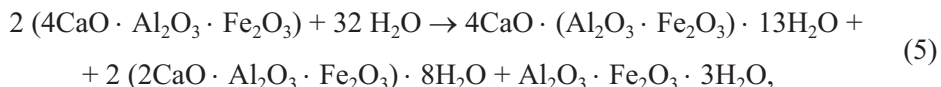
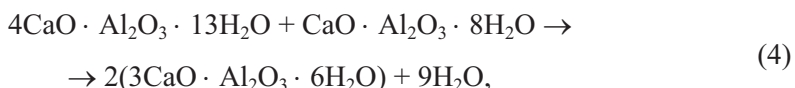
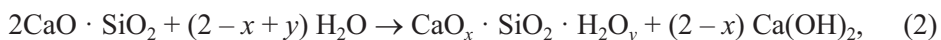
ческую монолитную структуру, образовавшуюся в результате гетерогенных процессов гидратации и конденсации (новой твердой фазы).

Закономерности механохимической активации дисперсных систем; закономерности кинетики гетерогенных процессов гидратации и кристаллизации; физико-химические закономерности применения специальных микро- и нанодобавок при модифицировании структуры системы твердения являются исходными основаниями управляемой технологии создания цементных композитов.

Согласно основным положениям нанотехнологий ускорение гетерогенных процессов гидратации и набора прочности гидратационно-синтезной (полиминеральной цементной) системы твердения представляется характерным отличием ее формирования по критериям скорости накопления и качественного преобразования продуктов гидратации. Это является следствием изменения кинетических показателей процессов гидратации и твердения (энергия активации, скорость гидратации, степень гидратации и время достижения ее оптимума). Повышение эффективности процесса гидратации и твердения цемента, изменение качественных характеристик продуктов процесса может обеспечиваться:

- 1) регулированием традиционных рецептурно-технологических факторов;
- 2) применением средств из арсенала «нано», относящихся к принципам «сверху – вниз» и «снизу – вверх».

По типу физико-химического взаимодействия все протекающие в гидратационно-синтезной (полиминеральной цементной) системе твердофазные процессы можно отнести к реакциям присоединения, основные из которых представлены ниже.



По механизму протекания процесса – конденсация и кристаллизация микро- и нанокристаллов гидросиликатов, гидроалюминатов, а в общем случае гидрогранатов кальция. По результатам взаимодействия и конденсации образуются индивидуальные микро- и нанокристаллы полиминерального состава и формируется кристаллический сросток (цементный камень).

Таким образом, микро- и наномодифицирование цементных композитов позволяет решить следующие задачи:

- 1) оптимизация кинетических процессов гидратации и твердения цемента по критериям эффективности;
- 2) достижение выигрышной ситуации критериями скорости, энергоемкости и продолжительности процесса;
- 3) обеспечение и совершенствование задаваемого уровня качества по абсолютной и удельной прочности цементной системы твердения.

Используя фундаментальные концептуальные модели, отражающие возможности и закономерности влияния факторов управления на механизмы микро- и наномодифицирования в эволюционном маршруте образования твердого состояния [3], необходимо проанализировать и определить средства микро- и наномодифицирования.

Реализация нанотехнологического принципа «сверху – вниз» может осуществляться за счет микромодифицирования гидратационно-синтезной (полиминеральной цементной) системы твердения. К основным приемам микромодифицирования можно отнести: подбор исходных компонентов; механохимическую активацию цемента для изменения его характеристик; использование микронаполнителей; варьирование технологических условий и режимов при подготовке и создании системы (перемешивание, формование и т.п.) [4, 5].

Рассмотрим более детально все эти факторы.

Подбор исходных компонентов системы направлен на активацию процессов твердения. Действие данного фактора, главным образом, зависит от химического (гидравлический модуль, модуль основности / кислотности) и минералогического (содержание исходных минералов) составов. Специфика данного фактора определяется скоростью гидратации входящих в смесь минералов, зависимостью кинетических параметров гидратации как гетерогенного процесса от величин площади поверхности и активности поверхности дисперсных частиц компонентов.

Анализ *дополнительной механохимической активации портландцемента* производится на основании химической кинетики гетерогенных процессов. Также следует учитывать структурообразующую роль поверхности некоторых частиц компонентов смеси, которые могут оказывать влияние на строение кристаллического сростка из образующихся продуктов конденсации твердого вещества. Стоит отметить, что организация структуры приповерхностного слоя заключается, во-первых, в возникновении кристаллов определенной формы, размера и минералогического состава и, во-вторых, в пространственной ориентации этих кристаллов и кристаллитов. Таким образом, новые фазы в приповерхностных объемах зерен исходных компонентов смеси образуются с модифицирующим влиянием их поверхности (площади поверхности и ее энергетических свойств).

Применение микронаполнителей с точки зрения их влияния на процессы схватывания и твердения определяется химическим составом (активные и инертные по отношению к минералам цементного клинкера), дисперсностью (моно- и полидисперсные), морфологией и количеством вводимого микронаполнителя. Указанные характеристики будут оказывать структурообразующее и микромодифицирующее влияние на цементную систему твердения, которое может заключаться в перераспределении механических напряжений в структуре цементной системы, ее структурировании и микроармировании, изменении процессов гидратации и наборе прочности.

Влияние *варьирования технологических условий и режимов при подготовке и создании системы (перемешивание, формование)* на развитие процессов гидратации (конденсации) должно рассматриваться с учетом таких характеристик, как состав суспензии по значениям В/Т- (В/Ц-) отношений, продолжительность перемешивания, возможное значение скорости перемешивания, вид течения (ламинарного или турбулентного) исходной суспензии в смесителе. Специфика технологического фактора «перемешивание» состоит не только в изменении скорости подвода жидкой фазы к поверхности и объемам зерен исходных компонентов, но и определяется возможностью обнажения («очистки») приповерхностных объемов зерен от продуктов их гидратации (конденсации), для соответствующего ускорения процесса гидратации (конденсации), а также возможностью более однородного распределения частиц смеси и продуктов гидратации (конденсации) в объеме суспензии и др.

Реализация принципа «снизу – вверх» может осуществляться за счет наномодифицирования гидратационно-синтезной (полиминеральной цементной) системы твердения. Основными приемами наномодифицирования являются: варьирование В/Т- (В/Ц-) отношения; использование температурного фактора для ускорения процесса гидратации; применение химических модификаторов и нанодобавок (выбор вида, назначение дозировок, обоснование способов введения в смесь) [4, 5].

Остановимся подробно на данных факторах.

При анализе влияния *величины В/Т- (В/Ц-) отношения* необходимо учитывать, что, с одной стороны, данный фактор может оказывать определяющее влияние на кинетику гидратации портландцемента, а с другой – на пространственно-геометрические характеристики структуры системы твердения и камневидного тела. Повышение В/Т (В/Ц) приводит к закономерному

увеличению объема жидкой фазы и уменьшению объема твердой фазы в смеси. Это в конечном итоге уменьшает суммарную площадь поверхности частиц (т.е. их реакционную поверхность) и, как следствие, снижает скорость поступления анионов и катионов (как продуктов диссоциации исходных компонентов) в межзерновой объем, где они участвуют в процессе конденсации новообразований.

В то же время повышение В/Т (В/Ц) является фактором ускорения процессов конденсации, поскольку приводит к увеличению свободного пространства, необходимого для кристаллизации частиц новой твердой фазы. Однако при увеличении свободного пространства или межзернового объема необходимо создать высокую концентрацию продуктов диссоциации для получения твердого тела с непрерывной коагуляционно-кристаллизационной структурой. В итоге, фактор изменения отношения В/Т (В/Ц) неоднозначно проявляет свое действие на процессы кинетики конденсации (гидратации) и динамики твердения системы. В общем случае уменьшение или увеличение В/Т (В/Ц) может приводить как к замедлению, так и ускорению процессов конденсации и твердения.

Температурные условия твердения как фактор ускорения конденсации твердого вещества следует рассматривать в соответствии с возможным изменением соотношения кинетической и диффузионной составляющих процесса. Кинетический фактор является определяющим при повышении степени конденсации (и соответственно накоплении продуктов твердения). Это обусловлено тем, что при повышении температуры обработки цементной системы твердения на каждые 10 °С скорость реакции конденсации (температурный коэффициент скорости конденсации) повышается более чем в 2 раза. Это означает, что скорость процесса конденсации определяется только химическим взаимодействием вещества и среды. Если же такое приращение температуры приводит к ускорению реакции всего в 1,3–1,5 раза, то скорость реакции оказывается под совместным влиянием кинетического и диффузионного контроля. Если же приращение скорости составляет всего лишь 1,1–1,2, то процесс находится под жестким влиянием диффузионного контроля.

При очень высокой температуре тепловлажностной обработки процессы гидратации и твердения исходных компонентов смеси могут замедляться, что связано с образованием вокруг зерен вяжущей оболочки, которая будет оказывать блокирующее влияние не только на диффузию анионов и катионов от поверхности зерен исходных компонентов смеси в межзерновой объем, но и на диффузию молекул воды из межзернового объема через оболочку к поверхности зерен. Таким образом, может возникнуть ситуация, в которой скорость конденсации зависит не от скорости химического взаимодействия анионов и катионов, а от скорости их поставки в зону реакции.

Более низкие, но достаточные для осуществления технологических операций температуры тепловлажностной обработки позволяют накопить «полуфабрикат» анионов и катионов в межзерновом объеме без значительного тормозящего диффузионного влияния, что приведет к интенсификации процессов формирования новой кристаллической фазы. Эти данные могут служить рекомендациями по определению и назначению оптимальных (рациональных) температурных условий осуществления конденсации и твердения системы.

Введение специальных (традиционных) добавок. В настоящее время среди существующих добавок для различных систем твердения имеет значение группа модификаторов, способствующая повышению процессов гидратации и твердения согласно кинетическому критерию и критериям качества получаемого материала. В зависимости от механизма действия (по В.Б. Ратинову [6]) все химические добавки можно разделить на четыре класса:

1 – изменяющие растворимость системы твердения и не вступающие с ней в химическое взаимодействие;

2 – реагирующие с системой твердения с образованием труднорастворимых или малодиссоциирующих соединений;

3 – готовые центры кристаллизации;

4 – адсорбирующиеся на зернах вяжущего вещества.

Эффективность действия той или иной добавки будет определяться такими критериями, как ускорение процессов гидратации и твердения, экономия исходных сырьевых материалов, уменьшение расслоения формовочной смеси, повышение плотности и прочности строительного композита.

Введение нанодобавок способствует повышению эффективности процессов гидратации и твердения и по кинетическим критериям, и по качеству получаемого материала. Механизмы действия нанодобавок могут быть различными. Во-первых, такие добавки в силу своих размеров могут выполнять роль готовых центров кристаллизации с соответствующим понижением энергии процесса конденсации твердого вещества и его ускорением, во-вторых, они могут принимать химическое участие в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений (такая возможность определяется повышенными значениями удельной площади их поверхности и удельной поверхностной активности, а в некоторых случаях и химико-минералогическим составом частиц). Эффект от введения нанодобавок – ускорение процессов гидратации и твердения «на порядок», повышение прочности на несколько десятков процентов, в результате чего обеспечивается существенное снижение удельного расхода исходных компонентов на синтез единицы прочности получаемого твердого материала.

Ранее в наших работах [7–10] установлено, что наиболее мощным фактором управления структурообразованием гидратационно-синтезной (полиминеральной цементной) системы твердения в рамках эволюционного маршрута формирования твердого состояния являются модификаторы различного уровня дисперсности. Нами была разработана обобщенная систематика механизмов структурно-модифицирующего действия различных модификаторов, которая представлена в таблице.

Обобщенная систематика механизмов структурно-модифицирующего действия различных модификаторов
Generalized systematics of the mechanisms of structural-modifying action of primary modifiers

Модифицирование цементных систем		Типы модификаторов по дисперсности		
Механизм действия модификатора	Результат модифицирования	нано	ультра	микро
1	2	3	4	5
Влияние структурной близости исходной добавки и целевого продукта твердения	Увеличение скорости твердофазной реакции гидратации	+	+	+

1	2	3	4	5
Появление дополнительных центров кристаллизации структуры твердения	Увеличение скорости твердофазной реакции твердения	+	+	+
Образование интермедиатов (промежуточных новообразований)	Понижение энергии активации процесса твердения	+	+	+
Каталитическое действие модификатора	Создание нанослоя на частицах новой фазы и формирование субструктуры (вторичная фрактальная сетка с водой затворения)	+	+	–
Встраивание наночастицы в структуру гидросиликатов (интеркалирование)	Формирование новообразований с более плотной упаковкой кристаллов	+	–	–
Размещение во внутренней полости кремнекислородных тетраэдров химических ионов (элементов)	Формирование полиэдрических соединений	+	–	–
Реализация топохимической памяти добавки	Формирование новообразований с измененной морфологией кристаллогидратов	+	+	–
Изменение межкристаллитной поверхности (ее протяженность и состав определяются размером, формой и распределением добавки)	Увеличение площади межкристаллитных контактов в новообразованиях	+	+	–
Сшивание единичных кристаллических структур и кластеров	Образование агрегатированных наноструктур	+	+	–
Стабилизация определенных окислительно-восстановительных состояний образующих матрицу ионов	Образование кристаллогидратов на поверхности наномодификатора и формирование дополнительной надмолекулярной структуры	+	+	+
Образование дополнительной границы раздела	Формирование протяженных упорядоченных структур твердения с плотной упаковкой кристаллогидратов	+	+	+
Зонирование структуры твердения	Дисперсное армирование структуры кристаллогидратов	+	+	+

Заключение. В работе проведена идентификация эволюционного маршрута формирования структуры гидратационно-синтезной (цементной – полиминеральной) системы твердения как объекта технологии микро- и наномодифицирования при получении цементных строительных композитов.

На основании вышеизложенного сформулированы основные прогнозируемые эффекты при микро- и наномодифицировании цементных композитов согласно критериям скорости и продолжительности процесса, энергоёмкости, прочности: изменение эффективной энергии активации процесса

гидратации цемента; ускорение гидратации и снижение энергоемкости процесса твердения цемента; модифицирование минеральной и дисперсно-морфологической структуры цементного камня; увеличение прочностных характеристик цементного камня на ранних сроках твердения; повышение абсолютной и удельной прочности цементной системы твердения.

Обозначенные выше эффекты можно рассматривать как условия формирования *начал управляемой технологии микро- и наномодифицирования гидратационно-синтезной (цементной – полиминеральной) системы твердения в структуре строительных цементных композитов*, опирающихся на интегрирование нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» в предположении «включенности» наноявлений и нанопроцессов фазообразования в любую из технологий их получения.

Список источников

1. Чернышов Е.М., Артамонова О.В. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Ч. 7. Заключительная: актуальное обобщение // Строит. материалы. 2019. № 11. С. 3–14.
2. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. 310 с.
3. Артамонова О.В., Чернышов Е.М. К проблеме концептуальных моделей управления эволюционным маршрутом формирования наномодифицированных систем твердения в структуре строительных композитов // Изв. вузов. Строительство. 2018. № 5. С. 44–57.
4. Баженов Ю.М., Чернышов Е.М., Коротких Д.Н. Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические платформы // Строит. материалы. 2014. № 3. С. 6–14.
5. Чернышов Е.М. Нанотехнологические исследования строительных композитов: общие суждения, основные направления и результаты // Нанотехнологии в строительстве. 2009. № 1. С. 45–59.
6. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1989. 188 с.
7. Артамонова О.В., Славчева Г.С., Чернышов Е.М. Эффективность применения комплексных наноразмерных добавок для цементных систем // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, № 10. С. 1105–1110.
8. Закуражнов М.С., Артамонова О.В., Шведова М.А. и др. Механохимическая активация комплексной добавки на основе микрокремнезема для модифицирования структуры цементного камня // Вестн. гражданских инженеров. 2019. № 1. С. 125–131.
9. Артамонова О.В., Славчева Г.С., Шведова М.А. Эффективность применения добавок нанотубулярной морфологии для модифицирования цементных систем // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, № 1. С. 110–116.
10. Шведова М.А., Артамонова О.В., Останкова И.В. Эффективность модифицирования цементных систем нанодобавкой на основе SiO₂ и суперпластификатора // Вестн. Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2021. № 3. С. 83–93.

References

1. Chernyshov E.M., Artamonova O.V. Concepts and foundations of nanomodification technologies for structures of building composites. P. 7. Final: actual generalization. *Stroitel'nyye materialy = Construction materials*. 2019; (11): 3–14. (In Russ.).

2. Melikhov I.V. Physico-chemical evolution of a solid substance. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2010. 310 p. (In Russ.).
3. Artamonova O.V., Chernyshov E.M. On the problem of conceptual models of control of the evolutionary route of formation of nanomodified hardening systems in the structure of building composites. *Izvestiya vysov. Stroitel'stvo = News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2018; (5): 44–57. (In Russ.).
4. Bazhenov Yu.M., Chernyshov E.M., Korotkikh D.N. Designing structures of modern concrete: defining principles and technological platforms. *Stroitel'nyye materialy = Construction materials*. 2014; (3): 6–14. (In Russ.).
5. Chernyshov E.M. Nanotechnological studies of building composites: general judgments, main directions and results. *Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in construction*. 2009; (1): 45–59. (In Russ.).
6. Ratinov V.B., Rozenberg T.I. Additives in concrete. Moscow: Stroyizdat, 1989. 188 p. (In Russ.).
7. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Chernyshov E.M. Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems. *Neorganicheskiyye materialy = Inorganic Materials*. 2017; 53(10): 1105–1110. (In Russ.).
8. Zakurazhnov M.S., Artamonova O.V., Shvedova M.A. et al. Mechanochemical activation of a complex additive based on microsilicon for modifying the structure of cement stone. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov = Bulletin of Civil Engineers*. 2019; (1): 125–131. (In Russ.).
9. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Shvedova M.A. Effectiveness of nanotubular additives in the modification of cement systems. *Neorganicheskiyye materialy = Inorganic Materials*. 2020; 56(1): 110–116. (In Russ.).
10. Shvedova M.A., Artamonova O.V., Ostankova I.V. Efficiency of modifying cement systems with a nano-additive based on SiO₂ and superplasticizer. *Vestnik Inzhenernoy shkoly Dal'nevostochnogo federal'nogo universiteta = Bulletin of the Engineering School of the Far Eastern Federal University*. 2021; (3): 83–93. (In Russ.).

Информация об авторах

Е.М. Чернышов – академик РААСН, доктор технических наук, профессор

О.В. Артамонова – доктор технических наук, профессор

М.А. Шведова – инженер

Information about the authors

E.M. Chernyshov – Acad. RAACS, DSc, Professor

O.V. Artamonova – DSc, Professor

M.A. Shvedova – Engineer

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 20.09.2021
Одобрена после рецензирования 22.10.2021
Принята к публикации 28.10.2021

The article was submitted 20.09.2021
Approved after reviewing 22.10.2021
Accepted for publication 28.10.2021