

УДК 691.54

Красникова Наталья Михайловна

кандидат технических наук, доцент

E-mail: knm0104@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Иксанова Зарина Факиловна

инженер лаборатории

ООО «КДСК»

Адрес организации: 420073, Россия, г. Казань, ул. Аделя Кутуя, д. 118

Влияние полисиликата на структурообразование цементного камня

Аннотация

Постановка задачи. Цель работы – изучение структурообразования цементного камня, модифицированного полисиликатом «Силинома ВН-М».

Результаты. В данной работе исследуется влияние новой марки полисилинома – «Силином ВН-М» производства ООО «ХИМУНИВЕРС» (г. Казань) на свойства цементного теста и камня. Полученная концентрационная зависимость прочности цементного камня от количества ультрадисперсной добавки «Силинома ВН-М» имеет два пика, которые лежат в очень узком интервале концентраций. Первый пик (экстремум) лежит в области тысячных значений ($1,97 \cdot 10^{-3}$ % от массы цемента), а последующий пик, соответствующий сотым значениям и значительно ниже первого.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что установлено положительное влияние введения полисиликата в цементные системы, зависящее от его содержания, причем максимальный эффект проявляется при дозировке менее 0,001 % от массы цемента. Материалы исследования могут быть полезными при модифицировании цементных систем.

Ключевые слова: нанодобавки, полисиликат, цементный камень, прочность, структурообразование.

Введение

Кремнеземистые материалы давно привлекают внимание технологов по бетону. В настоящее время на рынке появляется множество кремнеземсодержащих продуктов для смежных областей, эффект применения которых не оценен. Модифицирование строительных материалов различными добавками с целью повышения их физико-механических характеристик осуществляется как на макро-, так и на микроуровне [1-3]. Для получения строительных материалов, имеющих наноразмерные параметры структуры, необходимо использовать первичные наноматериалы с характерными размерами частиц менее 100 нм [4-6]. Основной задачей наномодифицирования бетона является управление процессом формирования структуры от наноуровня к макроструктуре бетонной смеси, т.е. снизу вверх, а также кинетикой всего спектра химических реакций, сопровождающих процесс твердения. Так, используя ультрадисперсный модификатор, причем в малых концентрациях, можно управлять кинетикой взаимодействия цемента с водой затворения и добиваться максимальных положительных эффектов на следующих стадиях [7, 8]:

- растворения цементных зерен, получая заданную реологию;
- коллоидации, обеспечивая сохранение подвижности во времени;
- кристаллизации, усиливая гетерофазные границы контактных зон и, таким образом, повышая прочность, водонепроницаемость и морозостойкость бетона.

Следует отметить, что уменьшение размеров частиц, применяемых первичных наноматериалов, способствует существенному снижению их требуемой концентрации [9], достижение максимальной плотности упаковки – залог получения высокопрочных бетонов и других строительных материалов различного технического назначения [10]. Поэтому многие исследователи считают, что наиболее эффективно вводить нанодобавки

в ультрамалых количествах [11-14]. Авторы [15] выявили общую закономерность влияния нанодобавок вне зависимости от их химической природы на строительные материалы различного химического строения и состава, резко выраженную экстремальную концентрационную зависимость технических свойств с максимумом при минимальных концентрациях порядка 10^{-2} - 10^{-3} % от массы вяжущего.

В работе [16] показано, что оптимальная концентрация нанодобавки составляет $5 \cdot 10^{-4}$ % от массы цемента, однако при этом необходимо проводить ультразвуковую обработку дисперсии во избежание агрегирования. При данной концентрации наблюдается увеличение прочности цементного камня в 2,4 раза в возрасте 12 часов и в 1,3 раза в возрасте 28 суток, и происходит ускорение гидратации по сравнению с контрольным составом.

Исследования [17] показывают, что диапазон оптимальных концентраций наночастиц составляет 10^{-4} - 10^{-6} % от массы вяжущего. По его мнению, именно такое количество наночастиц влияет на увеличение прочности цементного камня до 15-20 % относительно контрольного состава. При этом отмечается снижение водопоглощения при капиллярном подсосе, как результат увеличения количества замкнутых пор. Введение ультрадисперсных добавок повышает подвижность цементного теста и способствует сохранению во времени его реологических характеристик при некотором удлинении сроков схватывания.

По мнению Е.В. Королева, для достижения наилучшего результата достаточно введения наномодификатора в количестве до 10^{-7} % от массы вяжущего [4], а Д.Н. Коротких считает, что предпочтение должно отдаваться нанодобавкам, синтезируемым по малозатратным технологиям [15].

Среди более чем десятка распространенных методов синтеза наноразмерных частиц наиболее дешевой является химическая золь-гель технология, которая позволяет быстро и с относительно малыми затратами получать их в заданных количествах [10, 18]. Механизм действия золя объясняется либо высокой удельной поверхностью частиц, либо их способностью превращать воду в более активный компонент вяжущей системы. Большинство ученых считает, что добавка золя участвует в создании дополнительного структурного элемента с высокой удельной поверхностью, повышающего гидратационную активность цемента. Это приводит к сокращению количества пор и микрокапилляров в структуре бетона [19].

Заполнить существовавший пробел в ряде щелочных силикатных связующих позволило применение полисиликатов, которые, представлены тремя группами по степени уменьшения щелочности: растворимые (жидкие) стекла ($n=2-4$); полисиликаты ($n=4-25$); золи кремнезема ($n > 25$) [16, 20].

Проведенный обзор литературы выявил отсутствие данных о действии полисиликатов натрия в цементных системах, поэтому в качестве объекта настоящего исследования выбран промышленно-выпускаемый полисиликат Силином ВН-М (ООО «ХИМУНИВЕРС»).

Цель работы – изучение структурообразования цементного камня, модифицированного полисиликатом данной марки.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать влияние полисиликата на прочность цементного камня в разные сроки твердения;
- оценить влияние полисиликата на контракционную усадку цемента при твердении;
- изучить минералогический состав модифицированного цементного камня после 1 и 28 суток нормального твердения;
- оценить технико-экономическую эффективность применения добавки Силином ВН-М.

Методы

В качестве вяжущего для приготовления смесей использовался портландцемент Евроцемент ЦЕМ I 42,5Б.

В качестве затворителя использовалась вода, удовлетворяющая требованиям ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и растворов».

Полисиликатная нанодобавка «Силином ВН-М» (ТУ 2145-014-13002578-94) содержит 20,3 % SiO_2 , с размерами частиц от 5 до 50 нм, силикатный модуль – $4,2 \div 6,2$ рН. Количество SiO_2 в приготовленных растворах затворения варьировалось от 0,0002 % до 0,01 % от массы цемента. Для этого «Силином ВН-М» трижды разбавлялся вначале пятикратным количеством воды при 1000 об/мин в течение 1,5 часов до концентрации 0,0406 %, а затем полтора кратным – при 1000 об/мин в течение 1 часа.

Совмещение ультрадисперсной добавки с суперпластификаторами поликарбоксилатного типа SikaVC 5-600 (ТУ 2493-005-13613997-2008) и нафталинформальдегидного типа СП-1 (ТУ 5870-005-58042865-05) также проходило в диспергирующей установке. Перемешивание раствора SikaVC 5-600 с добавкой проходило при 900 об/мин в течение 5 минут, а раствора СП-1 – в течение 15 минут.

Перемешивание цемента с этими суспензиями также осуществлялось в течение 5 мин с начала затворения. При определении контракции цемента с добавками использовали автоматический контракциометрический прибор «Цемент-Прогноз», разработанный предприятием «Интерприбор».

Для наиболее точного анализа состава полученного цементного камня применялись методы дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа (РФА).

Результаты и их обсуждение

Для исследования влияния «Силинома ВН-М» на свойства цементного камня первоначально была определена оптимальная концентрация нанодобавки в цементных системах (рис. 1).

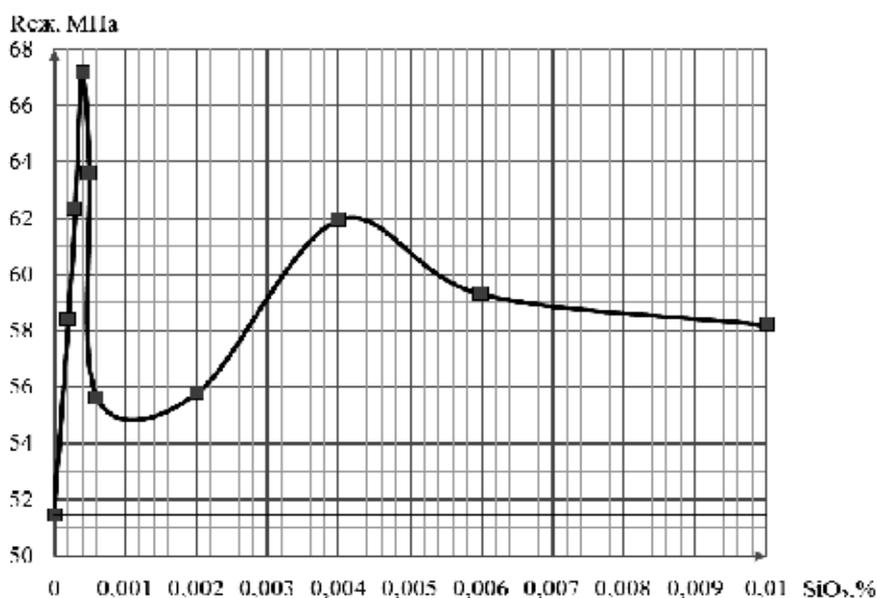


Рис. 1. График зависимости прочности цементного камня от концентрации SiO_2 на седьмые сутки нормального твердения (иллюстрация авторов)

На рис. 1 видны два острых пика, соответствующих концентрациям 0,0004 % и 0,004 % SiO_2 от массы цемента. Наблюдается выраженная экстремальная концентрационная зависимость прочности с пиком при минимальных концентрациях наночастиц. Первый пик (экстремум) лежит в области десятитысячных значений ($4 \cdot 10^{-4}$ % SiO_2 от массы цемента), последующие пики, соответствующие тысячным, сотым и десятым значениям концентрации, значительно ниже предшествующих. Полученные результаты согласуются с данными из проведенного литературного обзора.

В ходе опытов выявлено, что добавка «Силинома ВН-М» не оказывает большого влияния на сроки схватывания цементного теста.

Так как бетонные смеси в настоящее время, как правило, готовятся с химическими добавками пластифицирующего действия, были проведены исследования влияния на свойства цементного камня растворов с содержанием оптимального

количества SiO_2 (0,0004 %) и пластификаторов поликарбоксилатного (SikaVC 5-600) и нафталинформальдегидного типов (СП-1). Для пластификаторов были выбраны нижние границы дозирования: суперпластификатор SikaVC 5-600 вводился в количестве 0,3 % от массы цемента, а СП-1 – в количестве 0,6 % (табл. 1).

Таблица 1

Свойства цементного камня, модифицированного водными растворами «Силинома ВН-М» без пластификаторов и с SikaVC 5-600 и СП-1

№	Количество добавок в цементе, % от массы цемента			В/Ц	Прочность цементного камня, МПа		
	SiO_2	Sika VC5-600	Полипласт СП-1		1 сутки	7 суток	28 суток
1	0	0	0	0,3	35,81	51,45	85,9
2	0,0004	0	0	0,3	36,21	67,14	96,7
3	0,0004	0,3	0	0,29	34,8	61,07	96,5
4	0,0004	0	0,6	0,28	43,0	67,15	100,4

Как видно из табл. 1, раствор с содержанием 0,0004 % SiO_2 и 0,6 % СП-1 обладает не только меньшей водопотребностью ($\text{В/Ц} = 0,28$), но и приростом прочности на 20 % относительно контрольного состава на первые сутки. На седьмые сутки твердения прочность не отличается от прочности состава без пластификатора при общем приросте прочности 30,5 %. Вероятно, что при более высокой концентрации SikaVC 5-600 прочность сравнялась бы с прочностью состава с СП-1, но это привело бы к удорожанию бетона.

Следует отметить, что наблюдается повышение прочности при сжатии цементного камня на 28-е сутки твердения при введении выдержанных растворов, так 30-суточный раствор «Силинома ВН-М» с СП-1 дает прирост 13 % по сравнению с контрольным составом.

Для определения влияния «Силинома ВН-М» на усадку цементного камня в процессе твердения было проведено сравнение контракции контрольного состава на портландцементе, состава добавкой Силинома ВН-М (0,0004 % SiO_2), состава с пластификатором СП-1 в количестве 0,6 % от массы портландцемента и состава с раствором Силинома ВН-М и пластификатора СП-1 (рис. 2).

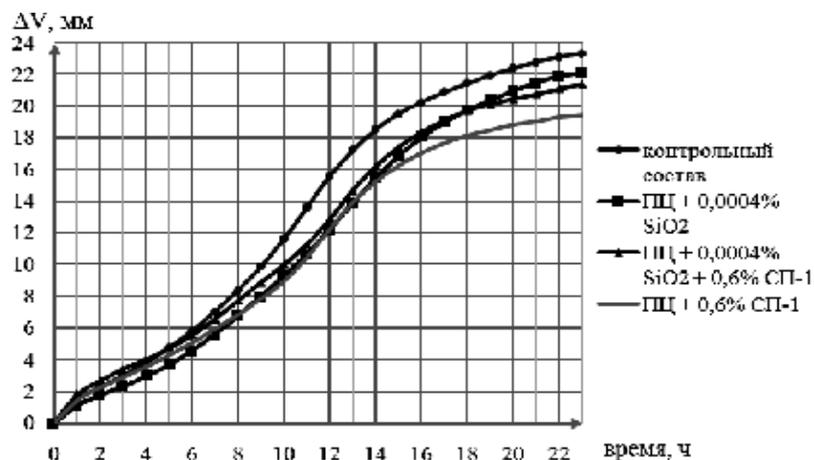


Рис. 2. Уменьшение объема цементного теста исследуемых составов в течение одних суток твердения (иллюстрация авторов)

Как видно из рис. 2, контракция модифицированных составов меньше, чем контрольного. Это свидетельствует о росте кристаллогидратов, что, в свою очередь, объясняет повышенную прочность составов с добавками. Наименьшей контракционной усадкой, в первые 8 часов твердения, обладает состав, содержащий 0,0004 % SiO_2 , спустя 19 часов он уступает составу с 0,0004 % SiO_2 и 0,6 % пластификатора СП-1. Наименьшая контракция после 14 часов твердения у состава, содержащего 0,6 % СП-1.

Для определения минералогического состава модифицированного цементного камня был использован метод РФА. При анализе рентгенограмм установлено, что

интенсивность отражений $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в образце с ультрадисперсной добавкой в возрасте 28 суток (рис. 3б) возрастает ($d=4,93\text{\AA}$; $d=2,63\text{\AA}$; $d=1,93\text{\AA}$) по сравнению с образцом, содержащим только суперпластификатор (рис. 3а). Это свидетельствует об увеличении скорости гидратации цементного камня в присутствии комплексной добавки СП-1 и Силином ВН-М. Подтверждением вышеуказанному явлению является некоторое снижение интенсивности отражений безводных силикатов кальция ($d=2,776\text{\AA}$, $d=2,602\text{\AA}$, $d=2,185\text{\AA}$, $d=1,979\text{\AA}$) в образце с полисиликатами натрия в возрасте 28 суток (рис. 4б). Таким образом, в присутствии комплексной нанодобавки большее количество силикатных фаз цемента вступило в реакцию гидратации.

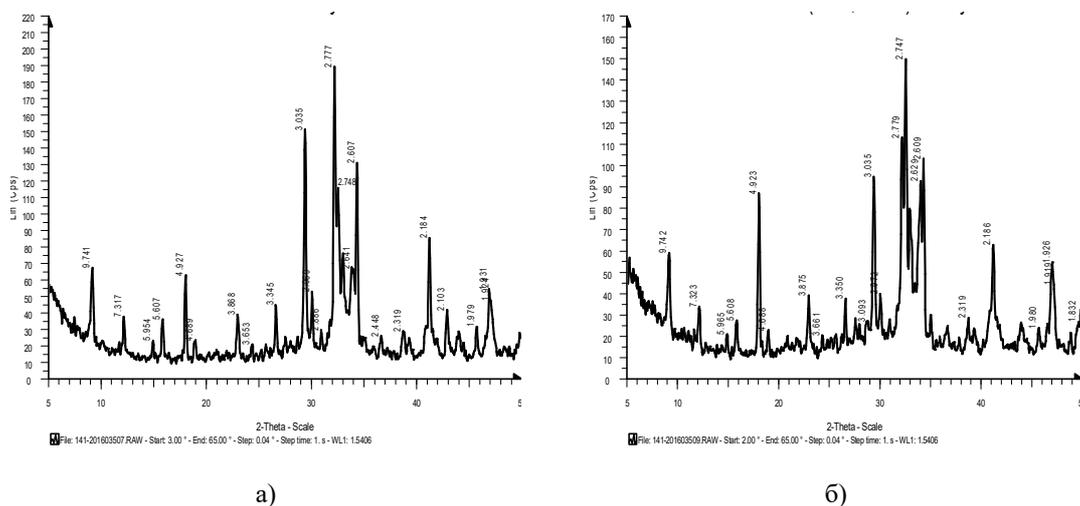


Рис. 3. Рентгенограммы цементного камня на первые сутки твердения: а) содержащего 0,6 % СП-1; б) содержащего 0,6 % СП-1 и 0,00197 % «Силинома ВН-М» (иллюстрация авторов)

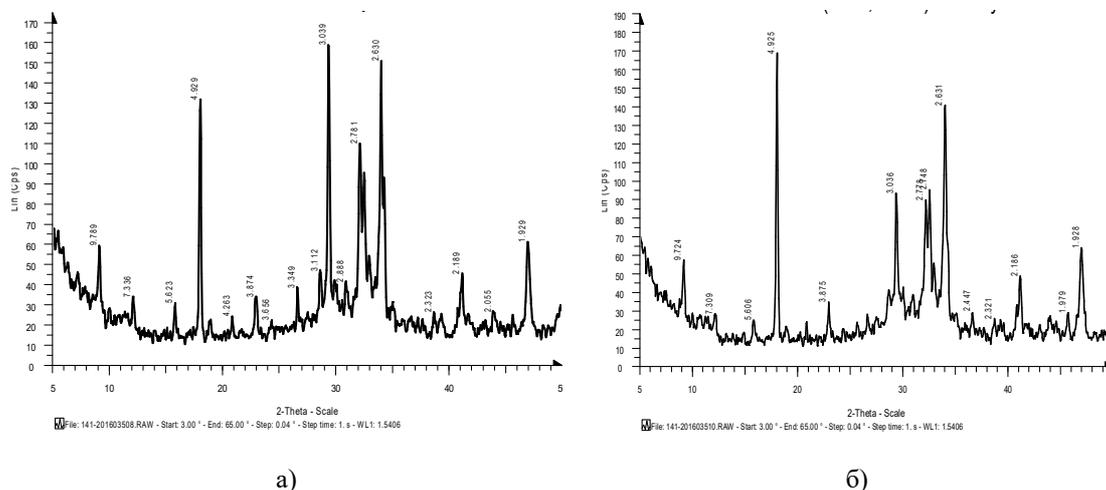


Рис. 4. Рентгенограммы цементного камня на 28-е сутки твердения: а) содержащего 0,6 % СП-1; б) содержащего 0,6 % СП-1 и 0,00197 % «Силинома ВН-М» (иллюстрация авторов)

Полученные результаты совпадают с данными количественного РФА гидратных фаз составов на 28-е сутки нормального твердения: содержание C_3S в составе с СП-1 составляет 32,5 %, в составе с СП-1 и Силиномом ВН-М – 29,7 %. Состав с СП-1 содержит 13,7 % портландита, а состав с полисиликатами натрия – 17,4 %.

Характерным является ослабление карбонизационных процессов в образце с комплексной добавкой СП-1 и «Силином ВН-М», т.к. интенсивность отражений кальцита ($d=3,029\text{\AA}$) значительно меньше в образцах, содержащих полисиликаты (рис. 3б, 4б) по сравнению с образцами без нанодобавки (рис. 3а, 4а). Это указывает на образование более плотной структуры в наномодифицированных образцах, препятствующей

прониканию CO_2 в цементный камень. Данные совпадают с количественным РФА: на первые сутки состав с СП-1 содержит 6,8 % кальцита, на 28-е сутки – 6,6 %. Состав с «Силиномом ВН-М» на первые сутки содержит 1,0 % кальцита, а на 28-е сутки – 2,7 %.

Вместе с тем следует отметить, что характерного изменения состава гидратных фаз в составах с нанодобавкой не происходит. Интенсивность отражений, характерных для этtringита ($d=5,61 \text{ \AA}$; $d=3,88 \text{ \AA}$; $d=2,209 \text{ \AA}$), незначительно возрастает в ранние сроки (1 сутки) по сравнению с образцами в возрасте 28 суток, однако эти интенсивности практически равны для разных составов, то есть комплексная добавка с полисиликатами натрия практически не оказывает влияния на состояние и кристаллизацию этtringита. Полученные данные совпадают с результатами количественного РФА: на 28-е сутки состав с суперпластификатором содержит 7,3 % этtringита, как и состав с ультрадисперсной добавкой.

Интенсивность отражения наиболее стабильной гидроалюминатной фазы C_3AH_6 ($d=2,49 \text{ \AA}$, $d=2,30 \text{ \AA}$) незначительно возрастает в образцах, содержащих комплексную нанодобавку. Это также совпадает с результатами количественного РФА: на первые сутки состав с СП-1 содержит 8,4 % C_3AH_6 , на 28-е сутки – 5,4 %. Состав с «Силиномом ВН-М» на первые сутки содержит 11,7 % кальцита, а на 28-е сутки – 6,4 %.

Комплексный дифференциальный термический анализ (ДТГ) проводился при нагревании исследуемых образцов в интервале температур 30-1000 °С. В качестве образцов были выбраны составы на первые и 28-е сутки нормального твердения с суперпластификатором СП-1 (рис. 5а, 6а) и с содержанием СП-1 и нанодобавки «Силином ВН-М» (рис. 5б, 6б).

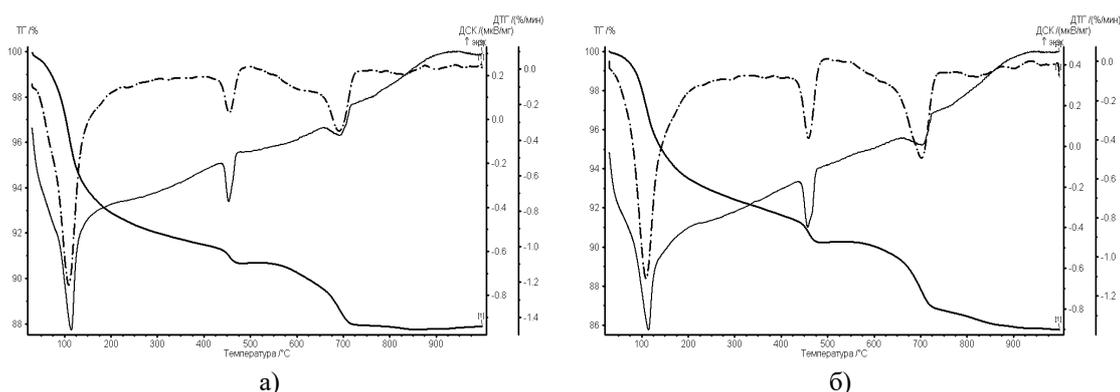


Рис. 5. Дериватограмма цементного камня на первые сутки твердения: а) содержащего 0,6 % СП-1; б) содержащего 0,6 % СП-1 и 0,00197 % «Силинома ВН-М» (иллюстрация авторов)

На дериватограммах цементного камня зафиксированы три эндотермических пика, сопровождающихся уменьшением массы. Глубокий эндотермический эффект в интервале температур 100-200 °С связан с удалением адсорбированной воды из гелеобразных продуктов гидратации, в частности, гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Именно при этой температуре происходит наибольшая потеря массы образцов. У составов на 28-е сутки твердения наблюдается ступенчатая дегидратация в данной области температур из-за образования гидросиликатов кальция разной основности.

Эндотермический эффект в интервале температур 430-480 °С можно отнести к реакциям разложения остаточного количества портландита до CaO , а затем до $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Также эндоэффект, возникший в этом температурном интервале, может быть обусловлен дегидратацией низкоосновных и двухосновных гидросиликатов кальция. Причем эндоэффект у образца с содержанием нанодобавки «Силином ВН-М» выше, что говорит об увеличении количества гидросиликатов кальция в данном составе в особенности на 28-е сутки нормального твердения (рис. 6б).

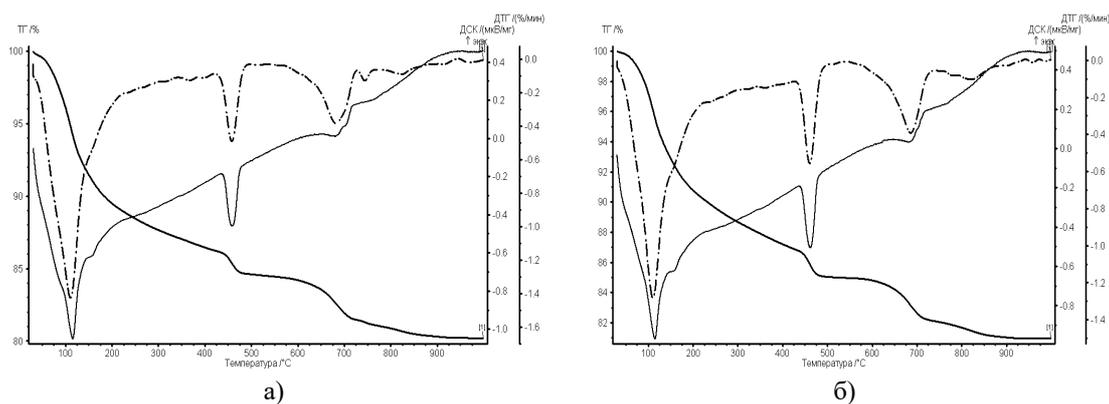


Рис. 6. Дериватограмма цементного камня на 28-е сутки твердения: а) содержащего 0,6 % СП-1; б) содержащего 0,6 % СП-1 и 0,00197 % «Силинома ВН-М» (иллюстрация авторов)

Эндотермический эффект при температуре 500-800 °С свидетельствует о разложении кальцита, а также гидросиликатов кальция. На дериватограммах образцов возрастом 28 суток наблюдается ступенчатая дегидратация, что связано с образованием гидросиликатов кальция разной основности.

Не значительный экзотермический эффект в области температур 800-960 °С, который свидетельствует о перекристаллизации гидросиликатов кальция в волластонит. В этой температурной области кривая ДТГ приобретает ступенчатый характер, причем состав с ультрадисперсной добавкой (рис. 6б) имеет несколько ступеней, что, опять же, говорит о наличии гидросиликатов кальция разной основности.

Состав в возрасте одних суток, содержащий «Силином ВН-М» (рис. 5б), при проведении дифференциальной сканирующей калориметрии теряет 14,25 % массы, состав же без содержания ультрадисперсной добавки (рис. 5а) теряет 12,12 % массы. Это связано с тем, что в составе с полисиликатами натрия в 1 сутки связывается большее количество воды, чем в немодифицированном составе. Потеря массы образцов в возрасте 28 суток составляет 19,85 % для состава без полисиликатов (рис. 5а) и 19,06 % для состава с полисиликатами натрия (рис. 6а).

На рис. 7 а-б представлены сопоставительные кривые дериватограмм цементного камня, содержащего СП-1 и СП-1 с полисиликатами натрия «Силином ВН-М» соответственно.

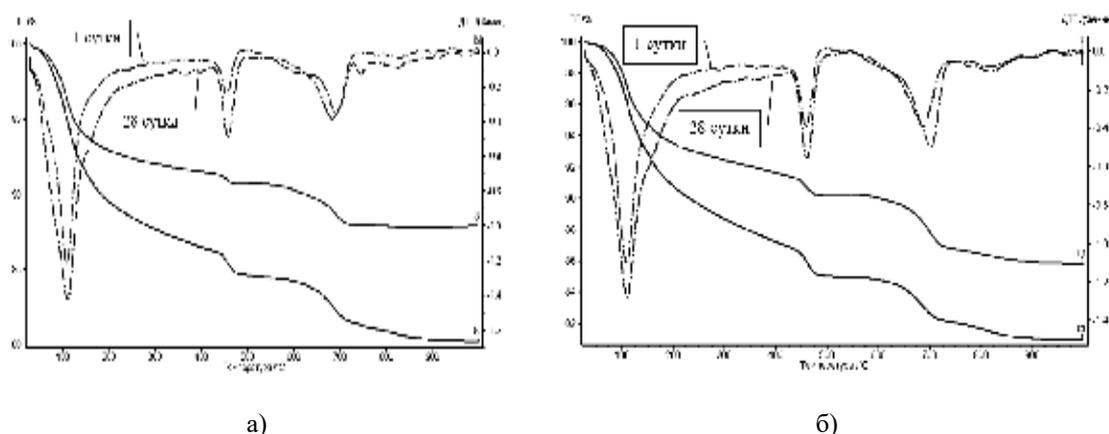


Рис. 7. Сопоставительные кривые дериватограмм цементного камня: а) содержащего 0,6 % СП-1; б) содержащего 0,6 % СП-1 и 0,00197 % «Силинома ВН-М» (иллюстрация авторов)

Из-за большего количества новообразований на 28-е сутки твердения линия термогравиметрии, соответствующая этому возрасту, лежит ниже линии, соответствующей одним суткам твердения. Наблюдается различие пиков в области температур 650-700 °С, причем у составов с ультрадисперсной добавкой (рис. 7б) это различие более выражено,

что свидетельствует об образовании гидросиликатов кальция низкой основности, и объясняет повышенную прочность модифицированного цементного камня.

Полученные данные согласуются с работами [21], где в качестве нанодисперсного компонента использовали кремнезоль стабилизированный ацетат-ионами золь кремниевой кислоты, который вводился в количестве 10 % (концентрация активного SiO_2 составляла 0,23 %, содержание частиц размером 90-120 нм – 92 %). В работе показано, что кремнезоль стабилизированный ацетат-ионами золя кремниевой кислоты, химически взаимодействует с продуктами гидратации цемента с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция. Авторы получили хорошие результаты наномодифицирования – увеличение плотности бетона на 20 %, снижение истираемости на 80 %, усадки – в 2-2,1 раза, повышение марки по морозостойкости в три раза. Поэтому, можно сделать вывод об одном механизме действия щелочных силикатных модификаторов и полисиликатов ($n=4\div 25$) и золя кремнезема ($n>25$). При этом необходимо отметить повышенный расход кремнезоля при модифицировании.

При использовании различных минеральных добавок, активно участвующих в процессе гидратации, также как и при применении «Силинома ВН-М», дополнительное количество гидросиликатов кальция появляется за счет взаимодействия гидроксида кальция с кремнеземом добавки, что приводит к формированию на 28-е сутки твердения структур с пониженным количеством $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [22].

Таким образом, подобное влияние полисиликата на структуру и свойства цементного камня обусловлено его химической природой и высокой дисперсностью. Добавки, обладающие реакционной способностью по отношению к оксиду кальция, уже нашли широкое применение при модификации цементных систем [22] и результаты, полученные в данном исследовании, подтверждают их техническую эффективность. Однако, в отличие от активных минеральных добавок [22], дозировка полисиликата меньше в тысячу раз при таком же росте прочности цементного камня.

В сравнении с другими нанодобавками [4, 19] преимущество полисиликата состоит в том, что он химически взаимодействует с продуктами гидратации цемента и образует низко-основные гидросиликаты кальция, то есть напрямую влияет на процесс структурообразования цементного камня.

В литературном обзоре отмечено, что ресурсозатратность получения первичных наноматериалов обуславливает их высокие себестоимость и цену на рынке.

Поэтому столь важен предложенный проф. Е.В.Королевым расчет коэффициента технико-экономической эффективности применения нанотехнологий, который характеризует, в сущности, стоимость эффекта:

$K_{ef} = \delta F / \delta C$, где δF – относительное изменение интегрального показателя качества материала, δC – относительное изменение его стоимости [4].

Имея данные о приросте прочности цементного камня с добавкой Силинома ВН-М», многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) [8] и обычного суперпластификатора [23], были рассчитаны значения коэффициента эффективности (табл. 3).

Таблица 3

Сравнение эффективности наномодификаторов и суперпластификатора

Тип добавки	Дозировка от массы цемента, %	Стоимость добавки, руб./г	Прирост прочности, %	$K_{ef} = \Delta R / \Delta C$
Нанодобавка Силином ВН-М	0,0004	0,2	13	12,5
Нанодобавка МУНТ	0,001	120	30	2
Суперпластификатор СП-1	0,6	0,06	20	5

Как видно из табл. 3 МУНТ имеют на несколько порядков большую стоимость по сравнению с другими добавками при достаточно низком приросте прочности цементного камня, поэтому их коэффициент эффективности и наименьший. Для нанодобавки «Силином ВН-М» характерен в 2,5 раза больший коэффициент эффективности даже по сравнению с широко применяемыми суперпластификаторами, так как она имеет небольшую стоимость и малую дозировку от массы цемента. Таким образом, можно констатировать не только техническую, но и экономическую эффективность полисиликата «Силином ВН-М».

Заключение¹

В работе получена концентрационная зависимость прочности цементного камня от количества ультрадисперсной добавки «Силинома ВН-М», причем концентрационная кривая имеет несколько пиков, которые лежат в очень узком интервале концентраций. Первый пик (экстремум) лежит в области тысячных значений ($1,97 \cdot 10^{-3}$ % от массы цемента), последующие пики, соответствующие сотым и десятым значениям, значительно ниже первого. Установлено, что наибольший прирост прочности цементного камня при использовании добавки Силином ВН-М наблюдается после 7 и 28 суток нормального твердения.

Исследование контракционной усадки показало, что введение полисиликата снижает контракцию в первые сутки твердения цемента.

При анализе рентгенограмм установлено, что скорость гидратации цементного камня в присутствии «Силинома ВН-М» увеличивается, т.е. при введении нанодобавки большее количество силикатных фаз цемента вступает в реакцию гидратации. Полученные результаты совпадают с результатами количественного РФА гидратных фаз составов на 28-е сутки нормального твердения. Наблюдается также снижение карбонизационных процессов в образце с «Силиномом ВН-М», что свидетельствует об образовании более плотной структуры в наномодифицированных образцах, препятствующей прониканию CO_2 в цементный камень. Данные дериватограмм цементного камня показали увеличение количества гидросиликатов кальция, особенно на 28-е сутки нормального твердения. Также установлено увеличение количества гидросиликатов кальция низкой основности, что объясняет повышенную прочность модифицированного цементного камня.

Результаты РФА и ДТА согласуются с данными контракции.

Коэффициент технико-экономической эффективности добавок повышается в ряду: МУНТ, СП-1 и Силином ВН-М, что обуславливает целесообразность широкого применения исследуемого нанопродукта при производстве цементных бетонов.

Список библиографических ссылок

1. Zhang J. X., Kong X. J., Wang C. Study on Freezing-and-Thawing Durability of Cement Concrete Based on Experimental Investigation of Air-Void Parameters // *Advanced Materials Research*, Vol. 857. P. 212–221.
2. Chen J. J., Kwan A. K. H. Superfine cement for improving packing density, rheology and strength of cement paste // *Cement & Concrete Composites*. 2012. 34. P. 1–10.
3. Bonavetti V. L., Castellano C., Donza H., Rahhal V. F., Irassar E. F. Cement with silica fume and granulated blast-furnace slag: strength behavior and hydration // *Materiales de Construcción*. Vol. 64. 2014. (315). e025.
4. Королев Е. В. Оценка концентрации первичных наноматериалов для модифицирования строительных композитов // *Нанотехнологии в строительстве*. 2014. № 6. С. 31–34.
5. Киски С. С., Агеев И. В., Пономарев А. Н., Козеев А. А., Юдович М. Е. Исследование возможности модификации карбоксилатных пластификаторов в составе модифицированных мелкозернистых бетонных смесей // *Инженерно-строительный журнал*. 2012. № 8. С. 42–46.
6. Ponomarev A. N., Aladjishkin A. N., Katselainen I. V., Panov S. A. Influence of hypercarbon fillers on epoxy amine polymer properties // *CAILSP of Carbon Nanotubes* Washington DC. USA. 1999. P. 9.
7. Хозин В. Г., Абдрахманова Л. А., Низамов Р. К. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 25–33.

¹ Авторы статьи выражают благодарность Обуховой Вере Борисовне, ООО «ХИМУНИВЕРС», за предоставленный продукт и его характеристики.

8. Рахимов Р. З., Габидуллин М.Г., Стоянов О. В, Хузин А. Ф., Габидуллина А. Н. Влияние многослойных углеродных нанотрубок в составе комплексной добавки на макро- и мезоструктуру цементного камня // Вестник казанского технологического университета. 2014. № 2. Том 17. С. 65–68.
9. Кудрявцев П. Г., Фиговский О. Л. Наноматериалы на основе растворимых силикатов // Nanobuild. 2014. Том 6. № 6. Р. 27–45.
10. Чернышов Е. М., Артамонова О. В., Коротких Д. Н. Синтез наноразмерных частиц для модифицирования структуры цементного камня и др. // Научные исследования, наносистемы, ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии : сб. докл. Международной науч.-практич. конф. Белгород, 2007. С. 302–305.
11. Sobolkina A., Mechtcherine V., Khavrus V., Maier D., Mende M., Ritschel M., Leonhardt A. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on mechanical properties of the cement matrix // Cement and concrete composites. 2012. Vol. 34. P. 1104.
12. Chaipanich A. Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes-fly ash cement composites // Materials Science and Engineering: A. 2010. № 527. P. 1063–1067.
13. Collins F., Lambert J., Duan W. H. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures // Cement and Concrete Composites. 2012. Vol. 34. № 2. P. 201–207.
14. Rao S., Silva P., De Brito J. Experimental study of the mechanical properties and durability of self-compacting mortars with nano materials (SiO₂ and TiO₂) // Construction and Building Materials. 2015. Vol. 96. P. 508–517.
15. Коротких Д. Н., Артамонова О. В., Чернышов Е. М. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов // Технологии бетонов. 2009. № 9-10. С. 86–88.
16. Айлер Р. Химия кремнезема, Т. 1-2. М. : Мир, 1982. 416 с.
17. 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.
18. Svatovskaya L., Shershneva M., Baydarashvily M., Sychova A., Sychov M., Gravit M. Geocorprotective properties of cement and concrete against heavy metal ions // Procedia Engineering. 2015. T. 117. С. 350–354.
19. Войтович В. А., Хряпченкова И. Н., Яворский А. А. Нанотехнологии в производстве силикатного кирпича // Строительные материалы. 2010. № 3. С. 60–61.
20. Лукутцова Н. П., Матвеева Е. Г. Роль микро- и нанодисперсных добавок в структурообразовании мелкозернистого бетона // Технологии бетонов. 2013. № 10. С. 40–41.
21. Горбунов С. П., Олюнин П. С. Особенности формирования и стабилизации структуры цементного камня // Технология бетонов. 2008. № 9. С. 58–59.
22. Кудрявцев П. Г., Фиговский О. Л. Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве // Нанотехнология в строительстве. 2014. Том 6. № 6. С. 28–45.
23. Красникова Н. М., Кашапов Р. Р., Морозов Н. М., Хозин В. Г. Структурообразование цементного камня с полифункциональной добавкой // Строительные материалы. 2016. № 5. С. 66–69.

Krasnikova Natalya Mikhailovna

candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: knm0104@mail.ru**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Iksanova Zarina Fakilovna

laboratory engineer

LLC «Kazan DSK»

The organization address: 420073, Russia, Kazan, Adel Kutuj st., 118

The effect of polysilicate on the formation of cement stone

Abstract

Problem statement. Siliceous materials have long attracted the attention of technologists – in concrete. Currently, many organosilicon products appear on the market for related fields, the effect of which is not appreciated.

Results. In this work, we study the effect of a new polysilin brand – Silin VN-M manufactured by HIMUNIVERS LLC (Kazan) on the properties of cement paste and stone. The obtained contractual dependence of the strength of cement stone on the amount of the ultrafine additive Silinoma VN-M has several peaks that lie in a very narrow concentration range. The first peak (extremum) lies in the region of thousandth values ($1,97 \cdot 10^{-3}$ % of the mass of cement), and the subsequent peaks corresponding to the hundredth and tenth values are significantly lower than the first.

Conclusions. A positive effect of introducing silinom into cement systems, depending on its content, was established in the work, and the maximum effect is manifested at a dosage of less than 0,001 % by weight of cement.

Research materials may be useful in modifying cement systems.

Keywords: nano-additives, polysilicate, cement stone, strength, structure formation.

References

1. Zhang J. X., Kong X. J., Wang C. Study on Freezing-and-Thawing Durability of Cement Concrete Based on Experimental Investigation of Air-Void Parameters // *Advanced Materials Research*, Vol. 857. P. 212–221.
2. Chen J. J., Kwan A. K. H. Superfine cement for improving packing density, rheology and strength of cement paste // *Cement & Concrete Composites*. 2012. 34. P. 1–10.
3. Bonavetti V. L., Castellano C., Donza H., Rahhal V. F., Irassar E. F. Cement with silica fume and granulated blast-furnace slag: strength behavior and hydration // *Materiales de Construcción*. Vol. 64. 2014. (315). e025.
4. Korolev E. V. Assessment of the concentration of primary nanomaterials for the modification of building composites // *Nanotehnologii v stroitelstve*. 2014. № 6. P. 31–34.
5. Kiski S. S., Ageev I. V., Ponomarev A. N., Kozeev A. A., Yudovich M. E. Investigation of the possibility of modifying carboxylate plasticizers in modified fine-grained concrete mixes // *Inzhenerno-stroitel'nyy zhurnal*. 2012. № 8. P. 42–46.
6. Ponomarev A. N., Aladjishkin A. N., Katselainen I. V., Panov S. A. Influence of hypercarbon fillers on epoxy amine polymer properties // *CAILSP of Carbon Nanotubes* Washington DC. USA. 1999. P. 9.
7. Khozin V. G., Abdrakhmanova L. A., Nizamov R. K. General concentration regularity of the effects of nanomodification of building materials // *Stroitel'nyye materialy*. 2015. № 2. P. 25–33.
8. Rakhimov R. Z., Gabidullin MG, Stoyanov O. V, Khuzin A. F., Gabidullina A. N. The effect of multilayer carbon nanotubes as part of a complex additive on the macro- and mesostructure of cement stone // *Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014. № 2. Volume 17. P. 65–68.
9. Kudryavtsev P. G., Figovsky O. L. Nanomaterials based on soluble silicates // *Nanobuild*. 2014. Volume 6. № 6. R. 27–45.
10. Chernyshov E. M., Artamonova O. V., Korotkikh D. N. Synthesis of nanosized particles to modify the structure of cement stone, etc. // *Scientific research, nanosystems, resource-saving technologies in the construction industry: proceedings of the International scientific and practical conference, Belgorod, 2007*. P. 302-305.
11. Sobolkina A., Mechtcherine V., Khavrus V., Maier D., Mende M., Ritschel M., Leonhardt A. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on mechanical properties of the cement matrix // *Cement and concrete composites*. 2012. Vol. 34. P. 1104.

12. Chaipanich A. Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes-fly ash cement composites // *Materials Science and Engineering: A*. 2010. № 527. P. 1063–1067.
13. Collins F., Lambert J., Duan W. H. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures // *Cement and Concrete Composites*. 2012. Vol. 34. № 2. P. 201–207.
14. Rao S., Silva P., De Brito J. Experimental study of the mechanical properties and durability of self-compacting mortars with nano materials (SiO_2 and TiO_2) // *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 96. P. 508–517.
15. Korotkikh D. N., Artamonova O. V., Chernyshov E. M. On the requirements for nanomodifying additives for high-strength cement concrete // *Tekhnologii betonov*. 2009. № 9-10. P. 86–88.
16. Euler R. *Chemistry of silica*, V. 1-2. M.: Mir, 1982. 416 p.
17. Pukhareno Yu. V., Nikitin V. A., Letenko D. G. Nanostructuring of mixing water as a way to increase the effectiveness of plasticizers for concrete mixtures // *Stroitel'nyye materialy*. Nauka. 2006. № 8. P. 11–13.
18. Svatovskaya L., Shershneva M., Baydarashvily M., Sychova A., Sychov M., Gravit M. Geocoprotective properties of cement and concrete against heavy metal ions // *Procedia Engineering*. 2015. T. 117. C. 350–354.
19. Voitovich V. A., Khryapchenkova I. N., Yavorsky A. A. Nanotechnology in the production of silicate brick // *Stroitel'nyye materialy*. 2010. № 3. P. 60–61.
20. Lukutsova N. P., Matveeva E. G. The role of micro- and nanodispersed additives in the structure formation of fine-grained concrete // *Tekhnologii betonov*. 2013. № 10. P. 40–41.
21. Gorbunov S. P., Olyunin P. S. Features of the formation and stabilization of the structure of cement stone // *Tekhnologii betonov*. 2008. № 9. P. 58–59.
22. Kudryavtsev P. G., Figovsky O. L. Nanostructured materials, production and use in construction // *Nanotechnology in construction*. 2014. Volume 6. № 6. P. 28–45.
23. Krasnikova N. M., Kashapov R. R., Morozov N. M., Khozin V. G. Structural formation of cement stone with a multifunctional additive // *Stroitel'nyye materialy*. 2016. № 5. P. 66–69.