

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»**

На правах рукописи



Шведова Мария Александровна

**ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ SiO₂,
ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ 3D-ПЕЧАТИ**

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
Артамонова Ольга Владимировна,
доктор технических наук, доцент**

Воронеж – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ	16
1.1 Анализ современных исследований по проблеме управления свойствами цементных композитов для строительной 3D-печати.....	17
1.1.1 Влияние рецептурно-технологических факторов на свойства цементных смесей для 3D-печати.....	17
1.1.2 Систематизация требований к компонентному составу смесей для 3D-печати.....	22
1.2 Тенденции и проблемы применения химических добавок в цементных композитах.....	24
1.2.1 Классификация современных добавок для цементных композитов.....	25
1.2.2 Влияние современных добавок на структурообразование и свойства цементных композитов.....	29
1.3 Принципы и методы микро- и наномодифицирования цементных композитов.....	38
1.4 Систематизация требований к составу полифункциональных добавок для цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати.....	41
Выводы по главе 1.....	47
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	48
2.1 Характеристика исходных материалов для получения модифицированных цементных композитов.....	48
2.2 Факторное пространство экспериментальных исследований.....	51
2.3 Инструментальные методы исследований состава, структуры и	

свойств изучаемых объектов.....	55
2.3.1 Методика исследования кинетики схватывания смесей на основе цемента.....	55
2.3.2 Методика исследования пластичности и формоустойчивости смесей на основе цемента.....	56
2.3.3 Методика исследования структурообразования модифицированных цементных систем твердения.....	59
2.3.4 Методика определения физико-механических свойств и физико-климатической стойкости цементных композитов.....	60
2.4 Методы оценки и обеспечения достоверности результатов исследований.....	61
Выводы по главе 2.....	64
3 МИКРО- И НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ КОМПЛЕКСНЫМИ ДОБАВКАМИ С ЧАСТИЦАМИ SiO₂.....	65
3.1 Влияние комплексных кремнеземсодержащих микро- и нанодобавок на свойства цементных смесей.....	67
3.2 Фазовый состав и структурообразование цементных систем, модифицированных комплексными кремнеземсодержащими микро- и нанодобавками.....	72
3.3 Физико-механические свойства цементного камня, модифицированного комплексными кремнеземсодержащими микро- и нанодобавками.....	75
3.4 Исследование самопроизвольного структурообразования наномодифицированных цементных систем во времени.....	79
Выводы по главе 3.....	90
4 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ SiO₂ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ	

3D-ПЕЧАТИ	91
4.1 Влияние полифункциональной добавки с наночастицами SiO ₂ на свойства цементных композиционных смесей для строительной 3D-печати.....	94
4.2 Фазовый состав и структурообразование цементных композитов для строительной 3D-печати, модифицированных полифункциональной добавкой с наночастицами SiO ₂	101
4.3 Физико-механические свойства и физико-климатическая стойкость цементных композитов для строительной 3D-печати, модифицированных полифункциональной добавкой с наночастицами SiO ₂	105
Выводы по главе 4.....	109
5 ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ И ОЦЕНКА ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	111
5.1 Рекомендации по получению полифункциональной добавки с наночастицами SiO ₂ для цементных композитов.....	111
5.2 Рекомендации по получению цементных композитов для строительной 3D-печати, модифицированных полифункциональной добавкой с наночастицами SiO ₂	113
5.3 Особенности технологии получения цементных композиционных смесей для строительной 3D-печати, модифицированных полифункциональной добавкой с наночастицами SiO ₂	114
5.4 Техничко-экономическое обоснование технологического решения по получению цементных композитов для строительной 3D-печати, модифицированных полифункциональной добавкой с наночастицами SiO ₂	119
5.4.1 Оценка конкурентоспособности полифункциональной добавки с наночастицами SiO ₂	119

5.4.2 Технико-экономическая оценка возможностей применения цементных композитов для строительной 3D-печати, модифицированных полифункциональной добавкой с наночастицами SiO ₂	126
5.5 Внедрение результатов исследований.....	129
Выводы по главе 5.....	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	134
Приложение А. Патенты на изобретение «Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати».....	158
Приложение Б. Результаты рентгенодифрактометрических исследований модельных цементных систем.....	160
Приложение В. Результаты исследования самопроизвольного структурообразования наномодифицированных цементных систем при продолжительном твердении.....	164
Приложение Г. Результаты рентгенодифрактометрических исследований цементных композитов для строительной 3D-печати.....	180
Приложение Д. Патент на изобретение «Наномодифицированный цементный композит для строительной 3D-печати».....	184
Приложение Е. Акт внедрения результатов диссертационной работы в производственный процесс.....	185
Приложение Ж. Акты внедрения результатов диссертационной работы в учебный процесс.....	187

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Появление новых и развитие существующих строительных технологий, например, таких как строительная 3D-печать, требует усовершенствования композиционных материалов на основе цемента с целью придания им комплекса определенных физико-химических и механических свойств. Для этого необходимо разработать принципы и методы управления процессами структурообразования цементных композитов, как на ранних, так и на длительных сроках их твердения.

Одним из основных способов улучшения показателей качества цементных композитов является направленное регулирование процессов их структурообразования на каждом масштабном уровне за счет использования многокомпонентных полифункциональных добавок, сочетающих в своем составе неорганический, органический и армирующий компоненты, обладающие различными механизмами действия.

Данная работа является логическим развитием исследований в области нанотехнологий неорганических систем твердения, выполняемых на базе Воронежского государственного технического университета (ВГТУ) под руководством академика РААСН Чернышова Е.М., в которых была показана эффективность применения в качестве модификаторов цементных систем твердения комплексных наноразмерных добавок с наночастицами SiO_2 в сочетании с суперпластификатором. Вопросы создания многокомпонентных полифункциональных добавок на основе SiO_2 , включающих армирующий компонент и используемых для модифицирования цементных композитов являются следующим этапом этих исследований. Расширение области применения современных цементных композитов, например, использование в технологии строительной 3D-печати, требует особого внимания к процессам их структурообразования, реологическим и физико-механическим свойствам, а также физико-климатической стойкости.

На основании этого в данной работе в качестве объектов исследования приняты цементные композиты для строительной 3D-печати, а в качестве предмета исследований – закономерности процессов структурообразования цементных композитов для строительной 3D-печати, модифицированных многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 .

Степень разработанности темы. На сегодняшний день в работах отечественных и зарубежных исследователей по проблеме применения различных микро- и нанодобавок для цементных композитов (Ю.М. Баженов, М.А. Гончарова, А.Н. Гришина, Б.В. Гусев, С.С. Каприелов, Е.В. Королев, Ю.В. Пухаренко, В.В. Строкова, Е.М. Чернышов, А.В. Шейнфельд, В.Р. Фаликман, Л.А. Урханова, P.J.M. Bartos, K.L. Kovler, F. Sanchez и др.) показывается научная и практическая значимость нанотехнологических приемов формирования структур, анализируется возможность улучшения технических характеристик материалов. Особенности структурообразования и набора прочности цементных систем, модифицированных суперпластификатором и микродобавками во времени рассматриваются в работах В.И. Бабушкина, В.М. Латыпова, Н.И. Макридина, А.Н. Плугина, А.Ф. Полака. Однако, исследования, направленные на установление закономерностей влияния наноразмерных частиц на формирование структуры и прочностные свойства цементного камня при его длительном твердении практически отсутствуют и требуют детального изучения.

Разработкой строительных смесей для 3D-печати, а также проблемами аддитивных технологий в строительстве занимаются ученые в России (Е.В. Королев, В.С. Лесовик, Р.Х. Мухаметрахимов, В.А. Полуэктова, В.В. Строкова, Г.С. Славчева, Н.В. Чернышова и др.) и за рубежом (Austin S.A., Chen M., Lootens D., Pan J., Perrot A., Roussel N., Sanjayan J., Le T., Zhou Z. и др.). В частности, в исследованиях французских ученых N. Roussel'a, A. Perrot'a, D. Lootens'a рассматриваются методы сдавливающей реометрии для идентификации реологического поведения строительных смесей в условиях действия сжимающих напряжений, характерных для стадий экструзии и послойной укладки при 3D-печати.

В связи с вышесказанным и учитывая полученные коллегами результаты, возникает необходимость развития исследований, которые могли бы с достаточной полнотой установить суть влияния многокомпонентных полифункциональных добавок с наночастицами SiO_2 , а также определить механизмы действия каждого из компонентов такой добавки при их совместном применении для эффективного управления структурообразованием цементных строительных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати.

Целью диссертационной работы является разработка научно-обоснованного технологического решения, направленного на получение цементных композиционных материалов для строительной 3D-печати, обладающих заданным комплексом свойств путем модификации их структуры многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 .

Научная гипотеза. Исходной ведущей научной гипотезой диссертационного исследования является предположение о том, что использование многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно», содержащей компоненты различной природы и дисперсности позволит получить цементные композиционные материалы для строительной 3D-печати с заданными реологическими и физико-механическими свойствами за счет целенаправленного управления их структурообразованием на различных масштабных уровнях (микро-, ультрамикро- и наноуровень).

Исходя из поставленной цели и на основании выдвинутой ведущей научной гипотезы определены **основные задачи диссертационного исследования:**

1) систематизировать и обосновать требования к составу многокомпонентных полифункциональных добавок для цементных композиционных материалов, используемых в технологии строительной 3D-печати;

2) исследовать влияние комплексных кремнеземсодержащих добавок различного состава и дисперсности на пластичность и формоустойчивость, а также на процессы схватывания, структурообразования и набора прочности цементных систем;

3) изучить влияние наноразмерных добавок на структурообразование и прочностные характеристики цементного камня при его длительном твердении;

4) исследовать влияние многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 на структурообразование, физико-механические свойства и физико-климатическую стойкость цементных композитов для строительной 3D-печати;

5) сформулировать рекомендации к процессу получения многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 для цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати, а также к процессу их модифицирования. Предложить рациональные составы модифицированных композиционных материалов. Выполнить оценку технико-экономических особенностей использования многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 в технологии цементных композитов.

Связь работы с научными программами. Выполнение диссертационных исследований поддержано следующими научными программами и грантами

- проектом 7.10781.2018/11.12 по государственному заданию «Выполнение проектов для получения первичных научных результатов, обеспечивающих расширение участия подведомственных образовательных организаций в реализации Национальной технологической инициативы» («Разработка концепции и технологической платформы создания строительных композитов для 3D-печати»);

- конкурсом «Старт-19-1 (4 очередь)» «3D-печать multifunctional малых архитектурных форм» (договор №3467ГС1/57495 (вн. номер 0057495) от 03.03.2020 г.);

- проектом по государственному заданию 3.1.1.2. «Строительная механика и материаловедение 3D-печатных композитов» (по Плану фундаментальных исследований РААСН и Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации на 2021 – 2022 г.г.).

Научная новизна работы.

Установлено, что введение в цементную смесь комплексных кремнеземсодержащих добавок (метакаолин, натриевое жидкое стекло, комплексная наноразмерная добавка на основе частиц SiO_2) различной дисперсности в сочетании с су-

перпластификатором (при рационально подобранных дозировках каждого из компонентов) приводит к изменению плотности и вязкости дисперсионной среды, повышению плотности упаковки частиц дисперсной фазы вязко-пластичных цементных смесей. Экспериментально доказано, что данные изменения обеспечивают достижение необходимых для осуществления процесса 3D-печати технологических характеристик пластичности и формоустойчивости: оценки предела пластичности $K_i(I) = 1,3 - 1,4$ кПа, структурной прочности $\sigma_0 = 1,5 - 3,5$ кПа как показателя воспринимать нагрузку без деформирования слоя; пластической прочности $\sigma_{пл} = 34 - 46$ кПа как показателя воспринимать нагрузку без трещинообразования слоя при величине относительных пластических деформаций в момент начала трещинообразования $\Delta_{пл} = 0,06 - 0,13$ мм/мм. Данные показатели определяют возможность бездефектной экструзии слоя и безопалубочной укладки до 35 – 45 слоев смеси без деформирования и трещинообразования слоев, исходя из величины давления от одного слоя 1 кПа.

Доказано, что по критериям обеспечения необходимых для 3D-печати технологических свойств наиболее эффективной является многокомпонентная полифункциональная добавка с наночастицами SiO_2 («наночастицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно»). Композиционные цементные смеси для строительной 3D-печати, полученные с применением данной добавки, характеризуются необходимыми показателями пластичности ($K_i(I) = 1,5 - 3,5$ кПа) и формоустойчивости ($\sigma_0 = 3 - 5$ кПа, $\sigma_{пл} = 27 - 42$ кПа, $\Delta_{пл} = 0,03 - 0,14$ мм/мм), а также ускоренным временем начала схватывания (105 – 120 минут). Это обусловлено формированием в структуре цементных смесей как высококонцентрированных дисперсных систем прочных коагуляционных контактов между частицами дисперсной фазы в присутствии наночастиц SiO_2 .

Впервые установлено, что в структуре цементного камня, модифицированного комплексной наноразмерной добавкой состава «наночастицы SiO_2 – суперпластификатор», при продолжительном твердении (до 10 лет) происходит формирование устойчивых низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция преимущественно пластинчатой и волокнистой морфологии, которые имеют размер кри-

сталлитов не более 100 нм и формируют более однородную структуру цементного камня. Это обуславливает высокие физико-механические свойства 3D-печатных цементных композитов в проектном возрасте (~ 85 МПа), при длительном твердении (~ 155 МПа), а также рациональные показатели физико-климатической стойкости (водопоглощение 7 – 11 %, марка по морозостойкости F150, усадочные деформации в эксплуатационном диапазоне обезвоживания менее 0,08 мм/м и при полном обезвоживании менее 1,35 мм/м) Данные свойства композита обеспечат надежность тонкослойных печатных изделий, полученных по технологии строительной 3D-печати, в процессе их эксплуатации.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Систематизированы и научно-обоснованы требования к многокомпонентным полифункциональным добавкам для цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати.

2. Расширены представления о влиянии комплексных кремнеземсодержащих добавок (метакаолина, жидкого стекла, комплексной наноразмерной добавки) в сочетании с суперпластификатором на основе поликарбоксилатных эфиров на реологические свойства цементных смесей, а также на процессы гидратации и набора прочности цементного камня.

3. Выявлено положительное влияние комплексной наноразмерной добавки с наночастицами SiO_2 на структурообразование и прочностные характеристики цементного камня при продолжительном твердении.

4. Установлены закономерности влияния многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наночастицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно» на процессы схватывания, пластичность, формоустойчивость цементных композиционных смесей, а также процессы гидратации, фазообразования, набора прочности, физико-климатическую стойкость цементных композитов для строительной 3D-печати.

5. Предложены рецептуры рациональных составов цементных композитов для строительной 3D-печати с использованием кварцевого песка и известняковой

муки, обладающих необходимыми реологическими характеристиками, физико-механическими показателями, а также физико-климатической стойкостью.

Методология и методы исследования. Основными методологическими и методическими положениями постановки исследований являются системно-структурный подход, а также интегрирование нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» при модифицировании структуры строительных композитов. Исследование реологических свойств (пластичности и формоустойчивости) производили с помощью сдавливающих тестов; процессы схватывания изучали пенетрометрическим методом. Изучение процессов гидратации и структурообразования цементных систем и цементных композитов проводили с применением современных аналитических методов – рентгенодифрактометрического метода и метода сканирующей электронной микроскопии. Осуществление исследований по определению физико-механических показателей и физико-климатической стойкости модифицированных цементных композитов производили согласно нормативным методикам.

Положения, выносимые на защиту.

1. Обоснование состава многокомпонентной полифункциональной добавки, предназначенной для модифицирования структуры цементных композитов, используемых в технологии строительной 3D-печати, с целью улучшения их реологических и физико-механических свойств.

2. Результаты экспериментальных исследований влияния комплексных добавок, содержащих в своем составе частицы SiO_2 различной дисперсности и суперпластификатор, на процесс схватывания, показатели пластичности и формоустойчивости цементных смесей, а также на процессы структурообразования и набора прочности цементных систем твердения.

3. Результаты экспериментальных исследований влияния комплексной наноразмерной добавки на структурообразование и прочностные характеристики цементного камня при продолжительном твердении.

4. Результаты экспериментальных исследований влияния многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наноразмерные частицы SiO_2 – су-

перпластификатор – полипропиленовое волокно» на структурообразование и физико-механические свойства высокотехнологичных цементных композитов для строительной 3D-печати.

Степень достоверности полученных результатов. Испытания реологических и физико-механических свойств, а также физико-климатической стойкости цементных композитов проводились по отработанным методикам на современном аттестованном оборудовании. Полученные результаты подвергались математической и статистической обработке с заданной вероятностью.

Достоверность результатов, полученных в ходе изучения структурообразования цементных систем и цементных композитов, обеспечена используемыми современными физико-химическими методами (рентгенодифрактометрический, метод сканирующей электронной микроскопии) и корреляцией данных, полученных указанными методами, между собой, а также с данными других исследователей.

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты диссертационного исследования были представлены на Всероссийских и международных конференциях, основными из которых являются следующие. Международные конференции: “Functional Materials” ICFM’2013, Ukraine, Partenit 2013; Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ», Москва 2015, 2020, 2021; International Conference on Catalysis and Green Chemistry, Japan, Tokyo 2019; «Современные строительные материалы и технологии», Калининград, 2019, 2021; «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» - «SOL-GEL 2020», Узбекистан, Самарканд, 2021. Всероссийские конференции: «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах», ФАГРАН, Воронеж, 2015, 2018; «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», 2018, 2021; Междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", Москва, 2018; «Молодые ученые – развитию национальной технологической инициативы (ПОИСК)», Иваново, 2019, 2020, 2021; «Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций», Саранск, 2019; «Современная наука: теория, ме-

тодология, практика», Тамбов, 2021; «Строительное материаловедение: настоящее и будущее», Москва, 2021.

Внедрение результатов работы. Проведенные исследования позволили разработать цементные композиционные смеси, модифицированные многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 , которые использованы малым инвестиционным предприятием ООО «3D-СТРОЙДИЗАЙН» для печати опытной партии малых архитектурных форм.

Результаты работы использованы при разработке рекомендаций к технологическому регламенту синтеза многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 для модифицирования цементных композиционных материалов, используемых в технологии строительной 3D-печати; рекомендаций к технологическому регламенту модифицирования современных цементных композитов для строительной 3D-печати многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 .

Результаты диссертационных исследований внедрены в учебный процесс кафедры химии и химической технологии Воронежского государственного технического университета: для бакалавров направления 18.03.01 «Химическая технология» при подготовке курсов лекций и лабораторных работ по дисциплине «Основы нанотехнологий»; для магистрантов направления 08.04.01 «Строительство» по образовательной программе «Перспективные технологии материалов для индустриального строительства» при подготовке курсов лекций и практических работ по дисциплинам «3D-технологии в индустриальном строительстве», «Функциональные добавки для сухих строительных смесей и технологии их применения».

Публикации. Основные результаты и положения диссертационных исследований представлены в 26 публикациях, из которых 5 статей опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК РФ, 3 в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Web of Science и SCOPUS, 1 патент.

Личный вклад автора. Автором самостоятельно сформулированы цель и задачи исследования, выполнен анализ литературных источников, произведено планирование и непосредственное выполнение экспериментальных исследований, а также проведена обработка, анализ и обобщение полученных экспериментальных результатов.

Структура и содержание исследования. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 190 страницах, содержит 28 рисунков и 23 таблицы. Список литературы включает 193 наименования.

Область исследования диссертационной работы соответствует требованиям паспорта научной специальности ВАК: 2.1.5. Строительные материалы и изделия.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю, д.т.н., проф. кафедры химии и химической технологии материалов ВГТУ Артамоновой Ольге Владимировне, а также академику РААСН, д.т.н., профессору Чернышову Евгению Михайловичу, д.т.н., проф. кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций ВГТУ Славчевой Галине Станиславовне, асс. кафедры строительных конструкций, оснований и фундаментов имени профессора Ю.М. Борисова ВГТУ Бритвиной Екатерине Алексеевне за оказанное содействие при выполнении работы, а также сотрудникам Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова ВГТУ за помощь при проведении экспериментальных исследований.

1 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

В настоящее время технология строительной 3D-печати является инновационным динамично развивающимся направлением, которое по сравнению с традиционными видами строительства обладает рядом преимуществ. Так, использование 3D-печати в строительстве позволяет сократить материальные затраты на производство на 50 – 80 %, количество строительных отходов – на 30 – 60 %, а также время производства – на 50 – 70 % [1].

Несмотря на очевидные достоинства, применение 3D-печати в строительстве связано с рядом проблем, наиболее важной из которых представляется отсутствие эффективных смесей, адаптированных по свойствам к особенностям данной технологии. При создании цементных смесей для строительной 3D-печати необходимо учитывать то, что они должны обладать рациональными показателями технологичности (перекачиваемостью, экструдированностью, формоустойчивостью), скоростью структурообразования и твердения для обеспечения бездефектного процесса печати, а готовые печатные объекты должны обладать необходимыми показателями физико-климатической стойкости для их успешной эксплуатации [2, 3].

Вопросы создания и применения смесей для строительной 3D-печати на основе различных вяжущих рассматриваются в работах отечественных ученых – Е.В. Королева, В.С. Лесовика, Р.Х. Мухаметрахимова, В.А. Полуэктовой, В.В. Строковой, Г.С. Славчевой, Н.В. Чернышовой [4 – 10]. Среди зарубежных исследователей, занимающихся данным вопросом можно отметить следующих – S.A. Austin, M. Chen, T. Le, D. Lootens, J. Pan, A. Perrot, N. Roussel, J. Sanjayan, Z. Zhou [11 – 18]. К настоящему моменту разработано и предложено большое количество составов смесей для строительной 3D-печати, однако не проводилась систематизация по их основным компонентам, не рассмотрено влияние вяжущего, заполни-

телей, наполнителей и химических добавок на реологические, физико-химические свойства этих смесей. Такая информация важна для проектирования смесевых составов для строительной 3D-печати, а также для понимания их поведения в процессе печати. На основании этого необходимо провести анализ и систематизацию данных по компонентному составу смесей для строительной 3D-печати.

1.1 Анализ современных исследований по проблеме управления свойствами цементных композитов для строительной 3D-печати

1.1.1 Влияние рецептурно-технологических факторов на свойства цементных смесей для 3D-печати

При подборе составов смесей для строительной 3D-печати, а также изучении их свойств и поведения во время и после процесса печати возникают следующие проблемы [19, 20]:

- регулирование вязкопластических свойств смеси для обеспечения ее подачи к соплу принтера и экструзии (экструдирруемость);
- регулирование пластической прочности смеси для обеспечения ее послойной укладки без деформирования (формоустойчивость);
- регулирование кинетики структурообразования и твердения композита для синхронизации скорости набора прочности со скоростью печати здания;
- оптимизация составов смесей по характеристикам вязкости, пластичности, скорости твердения и прочности для композитов различного функционального назначения и области применения в строительстве.

С целью решения указанных проблем и, соответственно, повышения качества печатных изделий важно располагать информацией о поведении и реологических характеристиках цементной смеси на каждом из этапов процесса 3D-печати. Французскими учеными N. Roussel и A. Perrot [13 – 16] установлено, что эффективным методом оценки экструдирруемости и формоустойчивости являются испытания на сдавливание вязко-пластичных образцов, позволяющих моделиро-

вать поведение системы в процессе экструзии и при печати строительных объектов. При этом в работах [21, 22] обосновано, что экструдированность и формоустойчивость смесей должны оцениваться по следующим критериям:

- оценка предела пластичности $K_1(I)$;
- структурная прочность σ_0 в момент начала деформирования, которая отвечает за способность системы сопротивляться деформированию при нагружении;
- пластическая прочность $\sigma_{пл}$ и величина относительных пластических деформаций $\Delta_{пл}$ в момент начала трещинообразования, характеризующие способность системы деформироваться без разрушения.

Для управления реологическим поведением дисперсных систем в процессе 3D-печати представляется эффективным использовать традиционные рецептурно-технологические факторы, к которым относятся химико-минералогический состав и гранулометрия связующего, заполнителей и наполнителей, механохимическая активация поверхности при помоле и перемешивании, температура как средство регулирования растворимости компонентов сырьевой смеси и соответственно скорости и степени насыщения системы катионами и анионами [23]. В рамках данных факторов можно выделить основные составляющие строительных смесей для 3D-печати, к которым относится вяжущее (цемент), наполнители и заполнители, а также химические добавки. При этом необходимо проанализировать роль каждой из составляющей смесей для выявления их влияния на реологические характеристики.

Влияние вида цемента на свойства смесей для строительной 3D-печати

При разработке смесей для строительной 3D-печати наиболее часто используются обычный портландцемент без добавок (ЦЕМ 42.5), быстротвердеющий портландцемент (СЕМ I 52.5 R), сульфоалюминатный цемент и гипсоглиноземистый расширяющийся цемент. Кроме того, возможны различные сочетания указанных видов цемента. Однако, нельзя сделать однозначный вывод о том, какой вид цемента наиболее приемлем в качестве вяжущего вещества для создания строительной смеси для 3D – печати [24].

Влияние вида наполнителей на свойства смеси

Наполнители для строительных смесей, используемых в технологии строительной 3D-печати, в зависимости от их дисперсности можно разделить следующим образом:

- грубодисперсные (карбонатный песок, кварцевый песок, речной песок, известняк, молотый шлак);
- микродисперсные (золы – уноса, сульфоалюминат кальция);
- ультрадисперсные (микрокремнезем, метаксаолин, каолин, мел, наноглина).

Стоит отметить, что применение грубодисперсных наполнителей наиболее предпочтительно в порошковых и порошково-активированных печатных смесях, однако для получения изделий с заданными свойствами в такие смеси необходимо вводить различные специальные добавки [24].

Микро- и ультрадисперсные наполнители используются в строительных смесях для 3D-печати как индивидуально, так и в комплексе друг с другом. Причем в ряде работ [11, 25 – 27] показано, что введение комплекса наполнителей не только улучшает реологические характеристики композиционных смесей, но и способствует формированию плотной однородной структуры в цементных композитах, которая обеспечивает им высокую прочность, низкую пористость, повышенную морозостойкость и т.п. Однако в рассмотренных работах не выявлена роль химико-минералогического состава и дисперсности наполнителей, а также отсутствуют данные о механизмах их действия.

Химические добавки в технологии строительной 3D-печати

При подборе составов смесей для строительной 3D-печати особое внимание уделяется химическим добавкам, которые способны обеспечивать данным смесям необходимые реологические характеристики. Анализ литературных источников позволил установить, что в технологии строительной 3D-печати используются различные химические добавки, которые в зависимости от технологических свойств, которые они придают композиционным смесям, классифицируются следующим образом: увеличивающие скорость схватывания и твердения, повышаю-

щие прочность готового композита; повышающие пластичность; повышающие адгезию слоев друг к другу [24].

В качестве добавок, увеличивающих скорость схватывания и твердения, а также повышающих прочность готового изделия чаще всего используются неорганические соли (алюминат или силикат натрия, карбонат калия, хлорид кальция), а также оксиды алюминия и кремния в аморфном состоянии. Стоит отметить, что среди добавок ускорителей наиболее распространены CaCl_2 и Na_2SiO_3 .

Хлористый кальций позволяет ускорить твердение бетона в раннем возрасте, несколько снизить расход цемента и улучшить удобоукладываемость смеси. Однако количество такой добавки не должно превышать 3 % из-за риска коррозии в железобетонных конструкциях.

В работе [28] авторами установлено, что введение натриевого жидкого стекла в цементную смесь при его дозировке 5 % и 8 % позволяет уменьшить время начала схватывания с 90 минут до 20 и 12 минут соответственно. При этом происходит снижение значения пластической прочности до 59 %, а также ускорение набора прочности цементной системы твердения.

В качестве добавок, повышающих пластичность, широко применяются различные виды суперпластификаторов – поликарбоксилаты, полиакрилаты, меламинсульфонаты, нафталинсульфонаты, лингосульфونات. Причем наиболее эффективными в технологии строительной 3D-печати представляются суперпластификаторы на основе поликарбоксилатных эфиров. Это обусловлено тем, что время пластифицирующего действия поликарбоксилатов увеличено в 3 – 4 раза по сравнению с сульфомеланиновыми, сульфонафталиновыми формальдегидами или лигносульфонатами. Такой эффект от введения суперпластификаторов на основе поликарбоксилатных эфиров позволяет не только повысить подвижность бетонной смеси в ранние сроки, но и сохранять ее в течение большего периода времени, что положительно скажется на увеличении времени, когда смесь будет подаваться через экструдер [29, 30].

Для повышения адгезии напечатанных слоев друг к другу в исходную сырьевую смесь вводят редиспергируемые полимерные порошки полиэтилена, полиакрилата, винилхлорида.

Стоит отметить, что рассмотренные химические добавки могут применяться не только самостоятельно, но и в комплексе друг с другом. Например, в работе [31] авторами разработан состав рабочей смеси на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего, которое было модифицировано различными добавками – водоредуцирующей, водоудерживающей, загущающей, редиспергируемым полимерным порошком и фиброй. Указанные добавки вводились в смесь как индивидуально, так и совместно друг с другом. Для предложенной смеси были изучены такие показатели как нормальная густота, сроки схватывания, удобоукладываемость. Авторами было установлено, что введение водоудерживающей и загущающей добавок ухудшает свойства гипсоцементно-пуццоланового камня, однако позволяет достичь нужной вязкости и пластичности смеси, что необходимо для сохранения заданной формы в процессе 3D-печати. В присутствии всего комплекса добавок формируется прочный, водостойкий, коррозионно- и морозостойкий гипсоцементно-пуццолановый камень. Прочность композиции на изгиб повышается на 15 %, вдвое снижается пористость, водостойкость и коррозионная стойкость повышается на 10 – 15 %, а морозостойкость – на 70 %.

Несмотря на большое число научных публикаций, посвященных разработке и исследованию составов цементных композитов для строительной 3D-печати, в настоящее время не установлена роль и механизм действия химических добавок в композитах. Это связано с тем, что все добавки вводятся сразу с различными наполнителями и заполнителями, при этом определяются суммарные структурно-механические свойства данных смесей и композитов. Такой подход не позволяет определить непосредственные эффекты влияния каждой из используемых добавок на реологические, физико-химические и структурно-механические свойства строительных смесей.

1.1.2 Систематизация требований к компонентному составу смесей для 3D-печати

Обобщая рассмотренные выше публикации, можно сформулировать основные тенденции при формировании составов смесей (таблица 1.1) [24]. При этом, основные виды заполнителей, наполнителей и химических добавок, а также механизмы их действия на реологические характеристики смесей и свойства готового композита представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.1 – Основные компоненты смесей на основе портландцемента для строительной 3D – печати

Компоненты смесей	Содержание по массе, %	Типичные применяемые компоненты
Портландцемент	40 – 70	Бездобавочный (СЕМ I 42,5), быстротвердеющий (СЕМ I 52,5R), предпочтительно с высокой активностью
Заполнитель	20 – 40	Карбонатный песок, кварцевый песок
Наполнитель	15 – 40	Золы – уноса, известняк, молотый шлак, сульфоалюминат (с предельным размером зерна не более 2,5 мм).
Ультрадисперсный наполнитель	5 – 7	Микрокремнезем, каолин, метакаолин, наноглина, мел
Пластифицирующе-водоредуцирующая добавка	1 – 2	Пластифицирующая добавка без эффекта воздухововлечения, на основе полиарилатов или на основе поликарбоксилатов с пеногасителем и модификатором вязкости
Ускорители твердения	1 – 2	Алюминат натрия, силикат натрия, фторид натрия, карбонат калия, хлорид кальция
Добавка – компенсатор усадки на оксидной или сульфатной основе	до 2	Аморфный оксид алюминия, тонкодисперсный аморфный кремнезем, сульфат кальция

Проведенный аналитический обзор научно-технической литературы позволил установить, что одним из наиболее эффективных и доступных способов управления свойствами смесей для строительной 3D-печати является введение в их состав различных химических добавок. Причем механизм действия модификаторов будет определяться их химическим составом и дисперсностью. В связи с этим представляется целесообразным произвести классификацию современных химических добавок, а также рассмотреть механизмы их действия и особенности

влияния на процессы структурообразования, реологические и физико-механические свойства цементных композитов.

Таблица 1.2 – Механизм действия заполнителей, наполнителей и химических добавок на основные характеристики композитов для 3D-печати

Компонент	Механизм действия
Грубодисперсные заполнители	
Карбонатный песок	Изменяет пространственную упаковку частиц твердой фазы, что может влиять на ее вязкопластические свойства, структурную прочность, что зависит от гранулометрии. Поверхность активна, может выступать в качестве подложки для зародышеобразования и кристаллизации гидросиликатных фаз в процессе гидратации, поэтому может оказывать на процессы гидратации и структурообразования. Влияние на прочность связано с концентрацией в системе.
Кварцевый песок	Изменяет пространственную упаковку частиц твердой фазы, что может влиять на ее вязкопластические свойства, структурную прочность, что зависит от гранулометрии. Химически инертен в нормальных условиях твердения, на процессы гидратации и структурообразования не влияет. Влияние на прочность связано с концентрацией в системе.
Микродисперсные наполнители	
Техногенные отходы переменного химического состава (золы – уноса, молотые шлаки)	Изменяют пространственную упаковку частиц твердой фазы, что может влиять на ее вязкопластические свойства, структурную прочность, что зависит от гранулометрии. Частицы могут выступать зародышами (центрами) кристаллизации гидросиликатных фаз в процессе гидратации, также могут участвовать в процессах гидратации т.к. обладают родственным кристаллохимическим строением и гидратационной активностью. В результате действия обоих факторов оказывают влияние на процессы схватывания и твердения смеси, прочностные характеристики.
Карбонатные порошки	Изменяют пространственную упаковку частиц твердой фазы, что может влиять на ее вязкопластические свойства, структурную прочность, что зависит от гранулометрии. Частицы могут выступать зародышами (центрами) кристаллизации гидросиликатных фаз в процессе гидратации, т.к. обладают родственным кристаллохимическим строением. В результате действия обоих факторов оказывают влияние на процессы схватывания и твердения смеси, прочностные характеристики.
Ультрадисперсные наполнители	
Микрокремнезем	Частицы микрокремнезема размещаются между частицами цемента, тем самым создают плотную пространственную упаковку частиц твердой фазы, что может влиять на ее вязкопластические свойства. Частицы могут выступать зародышами (центрами) кристаллизации гидросиликатных фаз в процессе гидратации, вступать в реакцию с продуктами гидролиза клинкерных минералов (связывать свободный CaO), т.к. обладают родственной структурой и аморфным строением. Соответственно ускорятся процессы схватывания и твердения смеси, повышаются прочностные характеристики.
Метакаолин, каолин, мел	В силу развитой и активной поверхности способны к формированию полимолекулярных слоев адсорбированной воды на поверхности. Снижение энергии взаимодействия частиц цемента за счет наличия в межзерновом объеме частиц покрытых толстыми слоями адсорбированной воды способствует нарастанию пластичности системы. Частицы размещаются между цементными зернами, тем самым создают плотную пространственную упаковку частиц твердой фазы, что снижает объем пор в системе, способствует увеличению её прочности. Частицы могут выступать зародышами (центрами) кристаллизации гидросиликатных фаз в процессе гидратации, т.к. обладают родственной структурой. Соответственно ускорять процессы схватывания и твердения смеси.

Химические добавки		
Пластификаторы	Молекулы СП, адсорбируясь на поверхности частиц цемента, существенно увеличивают расстояние между поверхностями контактирующих частиц, при этом частично происходит диспергирование частиц (уменьшение их размера) и изменения их удельной поверхности. Снижение энергии взаимодействия частиц цемента, за счет модифицирования их поверхности молекулами СП способствует нарастанию пластичности системы и переход её в текучее состояние при более низком значении В/Ц.	
Наномодификаторы	Наноразмерные частицы SiO ₂ ускоряют гетерогенные процессы фазообразования гидратных соединений, такая возможность определяется их родственной кристаллохимической природой и повышенными значениями их поверхностной энергии. При этом существенно ускоряются процессы схватывания, гидратации и твердения смеси.	
Электролиты	1 группа	Участвуют в обменных реакциях: анионная составляющая взаимодействует с фазами цементного клинкера с образованием труднорастворимых солей гидратов, а катионная составляющая сохраняется в жидкой фазе, повышая щелочность среды и ионную силу раствора. При этом ускоряются процессы гидратации цемента, схватывания и твердения смеси.
	2 группа	Взаимодействует с фазами цементного клинкера с образованием труднорастворимых солей кальция, откладывающихся на зернах вяжущих в виде пленок разной плотности и проницаемости. При этом повышается плотность системы, что может повлиять на ее структурную прочность на стадии существования коагуляционной структуры, изменить кинетику процессов схватывания и твердения
Модификаторы вязкости	Влияют на свойства дисперсионной среды, изменяя ее плотность и вязкость, увеличивая структурную прочность системы. С другой стороны возможно замедление процесса схватывания и твердения, в силу структурирования жидкой фазы, что снижает активность воды, необходимую для гидратации цементной системы.	

1.2 Тенденции и проблемы применения химических добавок в цементных композитах

Большой вклад в развитие исследований, посвященных изучению влияния различных видов добавок на структурообразование и свойства цементных композиционных материалов внесли отечественные советские и современные ученые – В.Г. Батраков, Ю.М. Баженов, Е.А. Гамалий, М.А. Гончарова, А.Н. Гришина, В.И. Калашников, Л.И. Касторных, С.С. Каприелов, Е.В. Королев, Н.П. Лукутцова, Н.И. Макридин, В.В. Нелюбова, Т.А. Низина, Г.И. Овчаренко, А.А. Пащенко, А.Н. Пономарев, Ю.М. Пухаренко, В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг, В.В. Строкова, А.В. Ушеров-Маршак, А.В. Шейнфельд, Г.И. Яковлев [32 – 64]. Среди зарубежных ученых, занимавшихся указанной проблематикой, можно указать следующих – J. Dransfield, F.M. Lea, V.S. Ramachandran, Y. Shtark, H.W.F. Taylor [65 – 69]. Стоит отметить коллектив исследователей ВГТУ – Артамонову О.В., Коротких Д.Н., Сергуткину О.Р., Славчеву Г.С., который под руководством академика РААСН Е.М. Чернышова занимался исследованием условий синтеза комплексных

добавок на основе наноразмерного диоксида кремния и их влияния на структуру и прочностные свойства цементного камня [70 – 74].

Наравне с индивидуальными и комплексными добавками интересным представляется создание и исследование многокомпонентных полифункциональных добавок, состоящих из двух и более компонентов, имеющих различную природу (органическую и неорганическую) и изучение их влияния на структурообразование и свойства цементных композитов. Для обеспечения максимальной эффективности многокомпонентной добавки подбор её индивидуальных компонентов необходимо производить с учетом экономического, экологического, структурообразующего и технологического аспектов [73]. В частности, подбор неорганического и органического компонентов добавки стоит осуществлять в соответствии с условиями молекулярного, морфологического и топологического отбора в эволюционном маршруте формирования цементной системы твердения [74].

1.2.1 Классификация современных добавок для цементных композитов

Классификацию добавок можно провести по нескольким признакам: по основному эффекту от их действия [75], по механизму действия [60], по размеру и соответствующему действию на каждом уровне формирования структуры [76].

По основному эффекту действия химические добавки можно разделить на три группы (рис. 1.1): регулирующие свойства бетонов и растворных смесей, регулирующие свойства бетонов и растворов, придающие бетонам специальные свойства.

В соответствии с *механизмами действия* химические добавки можно разделить на четыре класса (рис. 1.2): 1 – изменяющие растворимость вяжущих веществ и не вступающие с ними в химическое взаимодействие, 2 – реагирующие с вяжущим веществом с образованием труднорастворимых или малодиссоциирующих соединений, 3 – готовые центры кристаллизации, 4 – адсорбирующиеся на зернах вяжущих.

К добавкам первого класса относятся неорганические вещества, например, NaCl , KCl , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_2)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_3$, Na_2CO_3 , а также некоторые органические вещества, например, CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Механизм действия таких добавок заключается в том, что они изменяют растворимость, как исходных неустойчивых вяжущих веществ, так и устойчивых конечных продуктов их гидратации – кристаллогидратов.

Веществами, относящимися к добавкам второго класса, являются различные соли калия, натрия, аммония, железа, силикаты калия и натрия, соляная кислота. Механизмы действия добавок второго класса различны и определяются типом реакции, реализующейся при взаимодействии добавки с вяжущим веществом.



Рисунок 1.1 – Классификация химических добавок для цементных композиций по основному эффекту от их действия [75]

Добавки третьего класса (готовые центры кристаллизации) облегчают выделение новой фазы из перенасыщенных растворов, поэтому их введение целесообразно тогда, когда скорость процесса кристаллизации новообразований определяет скорость твердения вяжущего. Результативность данных добавок будет тем выше, чем тоньше будет помол и удельная поверхность частиц добавки. Вещества, являющиеся типичными центрами кристаллизации – сульфат кальция, гидросиликаты кальция.

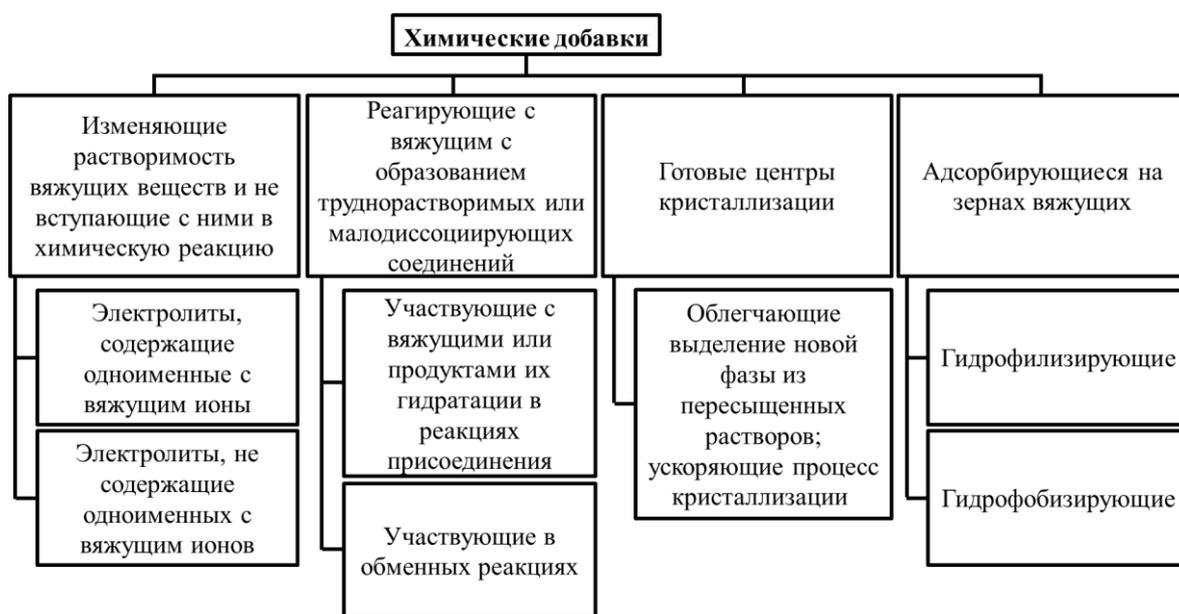


Рисунок 1.2 – Классификация химических добавок для цементных композиций по механизмам их действия [60]

Добавки четвертого класса представляют собой гидрофилизирующие или гидрофобизирующие поверхностно-активные вещества, в основе действия которых лежат процессы адсорбции и/или хемосорбции на поверхности зерен вяжущего вещества.

По размеру частиц добавок и их действию на каждом уровне формирования структуры цементной системы твердения, современные химические добавки можно разделить на микро-, ультрамикро- и нанодобавки [76].

Средний размер частиц *микродобавок* составляет от 1 до нескольких микрон, а их дозировка зависит от многих факторов (тип вяжущего, режимы и усло-

вия твердения, наличие металлических армирующих элементов и т.д.) и может варьироваться в широком диапазоне (от 0,1 до 40 %). К типичным микродобавкам относятся микрокремнезем, метакаолин, тонкомолотый кварцевый песок, мел, суперпластификаторы. Кроме того, к добавкам, проявляющим свое действие на микроуровне можно отнести различные виды волокон соответствующего размера (стеклянное, базальтовое, полипропиленовое).

Такие добавки оказывают структурообразующее влияние на микроуровне формирования цементного композита (стадии агломерации и самопроизвольного структурообразования частиц). При этом, механизмы действия и результаты модифицирования могут быть различными в зависимости от вида добавки.

Ультрамикродобавки имеют средний размер частиц от 100 нм до 1 микрометра. Дозировка таких добавок, как правило, составляет 5 – 10 %. К таким добавкам можно отнести различные неорганические соли, например, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, а также органические вещества, например, камедь ($(\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{O}_{29})_n$) и стеарат натрия ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$).

Структурообразующее влияние данных добавок проявляется на микро- и ультрамикроуровнях (стадии роста, агломерации и самопроизвольного структурообразования частиц). Механизмы действия и соответствующие результаты модифицирования будут определяться видом добавки.

Нанодобавки представляют собой вещества со средним размером частиц от 1 до 100 нм. Дозировка таких добавок в зависимости от природы и морфологии используемых наноразмерных частиц лежит в диапазоне 0,00001 – 2 %. Действие таких добавок начинается на наноуровне (стадия зарождения твердой фазы) и косвенно проявляется на ультрамикроуровне (стадия роста частиц). Это обусловлено размером частиц, их высокими значениями поверхностной энергии и, соответственно, значительной активностью. В связи с этим, частицы нанодобавок способны выполнять каталитическую роль в процессах кристаллизации новообразований, а также принимать непосредственное участие в гетерогенных процессах фазообразования, понижая основность гидратных соединений цементного камня. Эти факторы обуславливают результаты модифицирования –

ускорение процессов схватывания, гидратации и набора прочности композиционного материала, а также его упрочнение.

Среди всего многообразия существующих химических добавок для цементных композитов наиболее эффективными будут модификаторы, содержащие в своем составе частицы, родственные по кристаллохимическому строению к минералам цементного клинкера и гидратным новообразованиям цементного камня, то есть кремнеземсодержащие добавки [77, 78]. Механизм действия данных модификаторов будет определяться их природой и размером частиц. В связи с этим, стоит подробно рассмотреть основные добавки, состоящие из частиц SiO_2 различной дисперсности, а также особенности их влияния на процессы структурообразования и свойства цементных композиционных материалов.

1.2.2 Влияние современных добавок на структурообразование и свойства цементных композитов

Влияние микроразмерных кремнеземсодержащих добавок на структурообразование и свойства цементных композитов

Наиболее известными и широко используемыми в технологии цементных композитов являются минеральные добавки техногенного и природного происхождения – микрокремнезем и метакаолин.

Микрокремнезем является побочным продуктом производства кристаллического кремния, ферросилиция, ферросиликохрома и других ферросплавов и представляет собой порошок аморфного реакционно-активного SiO_2 . Согласно [79] на сегодняшний день существуют три основные марки микрокремнезема (цифровой индекс указывает на минимально допустимое содержание в материале диоксида кремния в процентах): неуплотненный МК-85, МК-65, уплотненный – МКУ-85, МКУ-65, в виде суспензии – МКС-85.

Анализ литературных данных [80 – 86] показывает, что введение в исходную сырьевую смесь микрокремнезема оказывает положительное влияние на структуру и физико-механические свойства бетона. Однако, использование мик-

рокремнезема как самостоятельной добавки затруднено, что связано с увеличением водопотребности бетонной смеси, поэтому наиболее часто он применяется в комплексе с суперпластификатором [81 – 83]. Такое сочетание позволяет ускорить процесс гидратации цемента, снизить тепловую энергию гидратации и твердения цементного камня, ускорить сроки схватывания цементного теста, а также увеличить его прочностные характеристики.

В настоящее время также существуют промышленные комплексные органоминеральные добавки типа МБ, содержащие в своем составе кислую золу уноса и суперпластификатор в различных соотношениях. Такие добавки значительно улучшают структуру и свойства цементного камня, а также обладают технологическими свойствами, необходимыми при транспортировке, приемке, хранении и дозировании [41 – 43].

Метакаолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) представляет собой продукт дегидратации каолиновой глины – аморфный алюмосиликат, который является гидравлически активной добавкой. По своей химической природе метакаолин значительно отличается от микрокремнезема, представляя собой смесь аморфного кремнезема и глинозема практически в равных количествах. По эффективности и механизму влияния метакаолин подобен микрокремнезему – вступая во взаимодействие с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, он образует низкоосновные гидросиликаты и гидроалюмосиликаты кальция. При этом формируется улучшенная структура цементного камня, обеспечивающая повышенную прочность, водонепроницаемость и морозостойкость бетона [87 – 94]. Аналогично микрокремнезему, метакаолин используется как самостоятельная добавка в виде порошка [87 – 94] или суспензии [95], так и в комплексе с другими модификаторами, например, суперпластификатором и микрокремнеземом [96 – 98].

В качестве кремнеземсодержащей добавки для модификации цементных композитов также применяется натриевое (или калиевое) жидкое стекло, которое является химическим продуктом и представляет собой водный раствор силиката натрия или калия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{SiO}_2)_n$, $\text{K}_2\text{O} \cdot (\text{SiO}_2)_n$). В большинстве случаев натриевое жидкое стекло используется при создании жаропрочных цементных бетонов, композиционных материалов на основе шлако-щелочного вяжущего. Однако, известны исследования [99 –

102], в которых изучено влияние как активированных водных растворов, так и комплексных добавок на основе жидкого натриевого стекла на свойства цементного камня и цементных композитов. Показано, что эти добавки способствуют ускорению сроков схватывания цементного теста, снижению водопоглощения цементного камня, увеличению прочностных характеристик мелкозернистого бетона за счет формирования оптимальной структуры и снижения свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Проведенный аналитический обзор литературных данных позволяет сделать вывод, что использование микро- и ультрадисперсных кремнеземсодержащих добавок в комплексе с суперпластификатором является целесообразным, т.к. присутствие в цементной системе аморфизированных частиц SiO_2 способствует формированию тонкодисперсных малорастворимых устойчивых гидратных новообразований типа C-S-H (I) с высокоразвитой поверхностью и большим числом контактов срастания. При этом, происходит образование более однородной и менее напряженной структуры, что приводит к уплотнению структуры цементных композиционных материалов и повышению их физико-механических, в частности прочностных, свойств.

Однако, при использовании микрокремнезема, метакаолина, жидкого стекла, а также комплексных добавок на их основе в технологии цементных композиционных материалов особое внимание следует уделять их дозировке, так как избыточное количество частиц добавки может привести к замедлению процесса гидратации цемента. Кроме того, размер частиц микрокремнезема, метакаолина и жидкого стекла лежит в микро- и ультрамикродиапазоне. Данный факт позволяет судить о том, что влияние данных добавок на структурообразование цементного композита будет происходить главным образом на микроуровне (стадиях агломерации частиц и самопроизвольного структурообразования) при этом плотность упаковки системы сложения дисперсных частиц будет повышаться, что приведет к изменению структуры пористости материала. При этом, частицы указанных добавок практически не будут проявлять себя на наноуровне, который является ключевым в эволюционном маршруте формирования твердого состояния.

Нанодобавки – эффективные модификаторы структуры и свойств цементных композитов

Наночастицы и добавки на их основе являются перспективными модификаторами цементных композитов, поскольку даже при небольших дозировках (0,00001 – 1 %) позволяют сократить время схватывания на 1 – 2 часа, снизить проницаемость готового изделия от 4 до 75 %, а также увеличить его прочностные характеристики на 5 – 25 % [103 – 106].

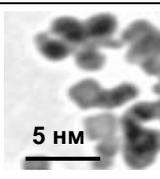
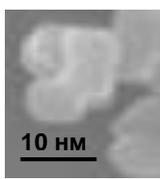
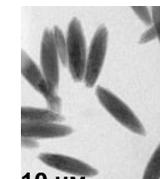
Наиболее часто для модификации цементных композитов используют наночастицы оксидов, например, SiO_2 [106, 107], Al_2O_3 [106, 108], Fe_2O_3 [106, 109], TiO_2 [106, 110, 111], а также наноглины [106, 112] и углеродные нанотрубки (УНТ) [58, 59, 64, 106, 113 – 116]. Стоит отметить, что диапазон размеров частиц, используемых для модифицирования цементных композитов, достаточно широк и может варьироваться от 4 до 100 нм.

Существуют различные способы получения наноразмерных частиц [117], однако наиболее удобным представляется золь-гель метод, поскольку он позволяет получать конечный продукт, обладающий высокими степенями гомогенизации и чистоты [118 – 120]. Кроме того, золь-гель метод легко осуществим с технологической точки зрения.

В собственных работах [103, 118, 121 – 123] были предложены методики золь-гель синтеза наноразмерных частиц гидратированных оксидов кремния, алюминия и железа. Выбор таких оксидных систем связан с тем, что они, имея кристаллохимическую природу, сходную с минералами цементного клинкера, могут являться центрами кристаллизации гидросиликатных фаз цементного камня, а также встраиваться в его структуру [69, 77, 118]. В ходе исследований были изучены условия синтеза наноразмерных частиц (влияние исходных прекурсоров, pH среды, времени синтеза). С помощью методов динамического рассеяния света, лазерной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) определены форма и размер полученных частиц, а также процессы их агломерации. Кроме того, методами кондуктометрии и потенциометрии определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) исследуемых систем. Фазовый состав синтезированных оксидных систем определен рентгенодифрактометрическим методом. Полученные данные представлены в таблице 1.3.

Анализ полученных результатов позволил установить, что в системе $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ формируются частицы наименьшего размера (5 нм), которые являются агрегативно устойчивыми в течение 16 суток от момента синтеза. На основании этого можно предположить, что модификаторы, содержащие наноразмерные частицы диоксида кремния будут перспективными в технологии модифицирования цементных композиционных материалов.

Таблица 1.3 – Параметры золь-гель синтеза и характеристики полученных систем [77]

Параметры синтеза				Характеристики полученных систем							
Химический состав и концентрация прекурсоров	Температура, °С	Время, мин	рН по окончании синтеза	Вид иона	Z ² /г	Вид синтезируемого вещества	Начало агломерации, сут.	ККМ*, %	Средний размер частиц, нм	ПЭМ**.- изображения полученных систем	Способность к образованию кристаллической структуры
Система $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$											
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1,0 М	25	65	11	Si^{4+}	40	$\text{SiO}_{2-x/2}(\text{OH})$	16	0,005 – 0,01	5		При комнатной температуре независимо от условий осаждения образуется рентгеноаморфный гель или гидрозоль. Фазовый состав и размер ОКР зависят от рН.
HCl 0,1 М											
Система AlOOH											
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,1 М	25	60	12	Al^{3+}	16	$\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlOOH}$	5	0,005 – 0,01	15		При комнатной температуре методом прямого осаждения возможно образование как рентгеноаморфного, так и нанокристаллического осадка. Фазовый состав и размер ОКР зависят от рН.
NH_4OH 2 %											
HNO_3 4 %											
Система FeOOH											
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,1 М	25	60	4	Fe^{3+}	16	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	5	0,005 – 0,01	5		При комнатной температуре методом прямого осаждения образуется рентгеноаморфный осадок, обработка которого при 90° С в течение 3 – 5 ч приводит к началу образования нанокристаллитов Fe_2O_3 (ОКР 46 нм).
NH_4OH 0,1 М											
HNO_3 4 %											
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,1 М											
NaOH 0,1 М											

Суперпластифицирующие добавки в технологии цементных композитов

Суперпластифицирующие добавки [29, 124] представляют собой органические поверхностно-активные вещества, хорошо растворимые в воде и используемые как для регулирования реологических характеристик (сроки схватывания, текучесть,

удобоукладываемость) цементного теста и бетонов, так и для повышения показателей их однородности, прочности, пористости, непроницаемости и других [76].

Используемые в настоящее время суперпластификаторы по химическому составу и их способности к водоредуцированию [125] разделяют на четыре типа: лигносульфонаты (ЛС), меламинсульфонаты (МС); полиакрилаты (ПА) и поликарбоксилатные эфиры (ПЭ).

Широкое применение в строительстве находят суперпластификаторы на основе поликарбоксилатных эфиров [126, 127], наиболее крупными поставщиками которых являются зарубежные компании BASF (серия добавок под марками Glenium[®] и Glenium[®]SKY), Sika (продукты из серии Sika[®] ViscoCrete[®]), MC-Bauchemie (добавки марок PowerFlow и TechniFlow), а также отечественная компания «Макромер» (например, СП П-11, П-13, П-15, П-16, П-17) [128 – 131].

В последнее время суперпластификаторы все чаще используются не как самостоятельный компонент сырьевой смеси, а в составе комплексных и многокомпонентных добавок. Такой прием позволяет снизить водопотребность композиционной смеси, снизить расход цемента без снижения марочной прочности изделия, ускорить процессы гидратации, схватывания и набора прочности цементного камня [132, 133].

Важным является использование суперпластификатора при получении комплексных модификаторов на основе наноразмерных частиц SiO₂. Так, введение суперпластификатора в раствор во время золь-гель синтеза наноразмерных частиц позволит решить следующие задачи: 1) стабилизация наноразмерных частиц и предотвращение их агломерации; 2) равномерное распределение наноразмерных частиц в объеме цементного композита [116, 133, 134]. При этом следует учитывать химическую природу и дозировку суперпластификатора, т.к. она будет оказывать значительное влияние на размеры формирующихся частиц и процесс их агломерации.

В ряде собственных исследований [134 – 136] было установлено, что устойчивые во времени частицы SiO₂ размером 5 – 10 нм формируются в присутствии суперпластификатора марки Sika[®] ViscoCrete[®] 20 HE, представляющий собой водный раствор модифицированных поликарбоксилатных эфиров. При этом, оптимальная дозировка суперпластификатора составляет 0,2 % от массы цемента.

Стоит отметить, что существует широкая номенклатура суперпластификаторов на основе поликарбоксилатных эфиров различных марок. Это обусловлено различным химическим составом и структурой суперпластификаторов, которые определяют такие показатели как плотность, молекулярная масса и рН, влияющие не только на способность суперпластификатора к адсорбции на поверхности зерен цемента и, соответственно, его диспергирующие свойства, но и на агрегативную устойчивость наноразмерных частиц SiO_2 . В связи с этим возникает необходимость в экспериментальном изучении влияния конкретной марки суперпластификатора на формирование наноразмерных частиц SiO_2 во времени при синтезе комплексной наноразмерной добавки. Таким образом, было изучено влияние суперпластификатора марки Sika[®] ViscoCrete[®] T100 на процесс роста наноразмерных частиц SiO_2 и их устойчивость во времени [137]. Для этого золь-гель синтезом получали комплексную наноразмерную добавку по методике, подробно описанной в работе [138]. Содержание суперпластификатора варьировали (0,2, 0,4, 0,8 % от массы цемента) для установления его минимального количества, при котором наноразмерные частицы SiO_2 являются агрегативно устойчивыми в течении времени, технологически необходимого для приготовления смеси цементного композита. Определение размеров полученных частиц, а также исследование процесса их агломерации проводили методом динамического рассеяния света [137]. Погрешность метода составляет $\pm 0,1$ нм.

Анализ полученных результатов показал, что во всех синтезированных добавках через 4 часа от начала синтеза формируются частицы, размер которых составляет 4 – 8 нм. Далее происходит постепенное увеличение размеров частиц до 7 – 12 нм (рис. 1.3 а), а на 9 сутки а во всех исследуемых системах происходит резкий рост размеров частиц до 15 – 30 нм, который продолжается до конца исследования и к 14 суткам размер частиц составляет 77 – 96 нм (рис. 1.3 б) [137].

Таким образом, во всех синтезированных системах происходит образование наноразмерных частиц SiO_2 (4 – 12 нм), устойчивых к агломерации в течение 7 суток от момента синтеза.

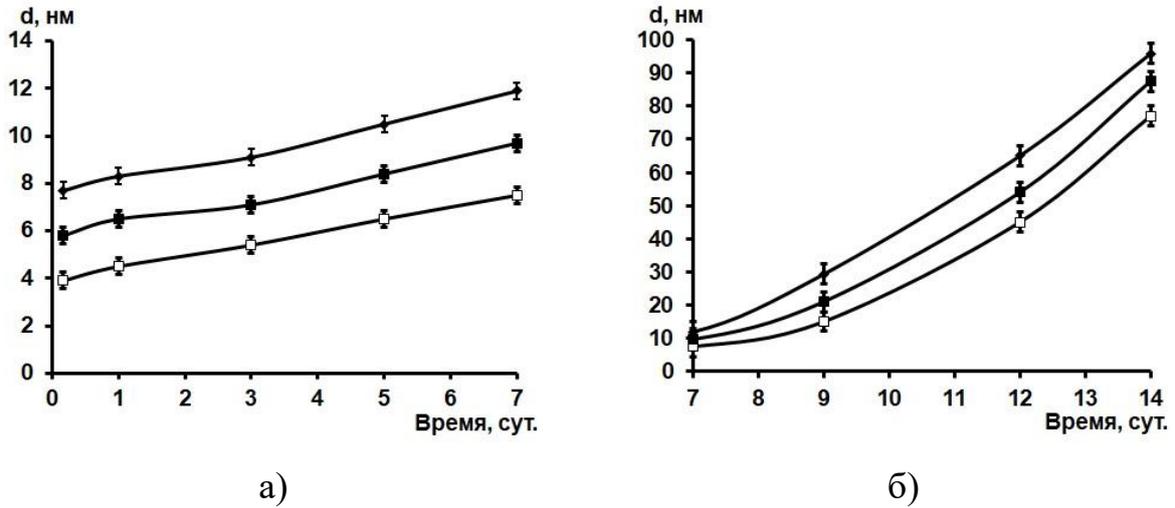


Рисунок 1.3 – Кривые зависимости размера НРЧ SiO₂ от времени созревания, при различной концентрации СП. Обозначено: ■ – 0,8 %; ◆ – 0,4 %; □ – 0,2 % [137]

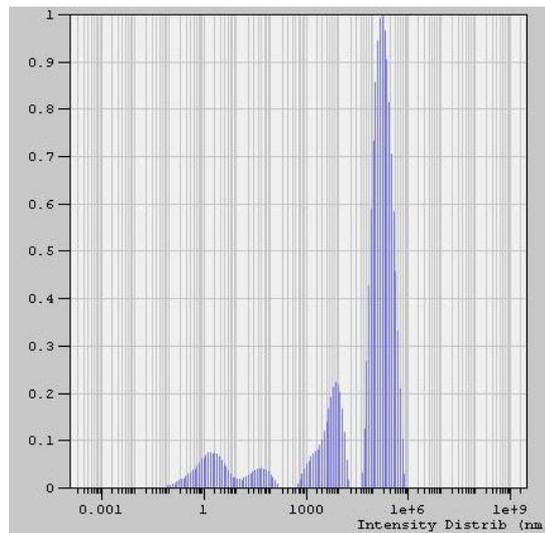


Рисунок 1.4 – Распределение частиц по размерам для СП марки Sika® ViscoCrete® T100 [137]

Такое поведение полученных систем вероятно обусловлено большими размерами частиц суперпластификатора, средний размер которых согласно методу динамического рассеяния света составляет ~ 150 мкм (рис. 1.4) и они фиксируются во всех синтезированных модификаторах на протяжении всего времени исследования. Это дает основание полагать, что он обладает достаточно длинными боковыми цепями, поэтому при адсорбции его молекул на поверхности наноразмер-

ных частиц SiO_2 , между ними достигается стерический эффект отталкивания и обеспечивается их агрегативная устойчивость [137].

В системе с дозировкой суперпластификатора 0,2 % (в расчете от массы цемента) образовывались наноразмерные частицы SiO_2 с минимальными размерами (4 – 7 нм), поэтому такая система была принята оптимальной и на её основе получали многокомпонентную полифункциональную добавку для модифицирования цементных композитов.

Микроармирующие добавки для цементных композитов

В качестве микроармирующих добавок в технологии цементных бетонов применяют различные природные и синтетические вещества, как правило, имеющие волокнистое строение, в частности, стальные, стеклянные, базальтовые, полипропиленовые волокна. Данные добавки позволяют повысить физико-механические характеристики, снизить величину усадочных деформаций, повысить трещиностойкость цементных композитов [76]. Технологические свойства, достигаемые при использовании того или иного волокна, а также преимущества их использования представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Основные виды волокон, применяемые в технологии цементных композиционных материалов [76]

Преимущества использования	Технологические свойства композита
<i>Стальное волокно</i>	1) Увеличение прочности при сжатии (растяжении) и на изгиб; 2) повышение термостойкости; 3) снижение расхода материалов при строительстве; 4) увеличение степени сопротивления трещинообразованию.
- Снижение толщины бетонирования и массы конструкции без потери несущей способности; повышение устойчивости к динамическим нагрузкам; улучшение гидроизоляционных характеристик сооружений.	
<i>Стекловолокно</i>	
- Повышение ударпрочности композита; высокая плотность и равномерность армирования.	
<i>Базальтовое волокно</i>	
- Обладает электроизоляционными свойствами; не поддерживает горения; экологичность.	
<i>Полипропиленовое волокно</i>	
- Повышение пластичности смеси; уменьшение плотности смеси; повышение износостойкости конструкций; повышение водопроницаемости и морозостойкости.	

Эффективность дисперсного армирования цементных композиционных материалов различными видами фибр показана в работах [139 –141].

1.3 Принципы и методы микро- и наномодифицирования цементных композитов

Цементные композиты имеют сложную многоуровневую структуру, которая по типу организации одновременно представляет собой и «систему сложения» (результат сложения исходных зернистых частиц), и «систему роста» (результат взаимодействия между частицами новой фазы) [77, 142]. Первый тип организации структуры относится к макро-, мезо- и микроструктуре, а второй – к микро-, ультрамикро- и наноструктуре [142]. В связи с этим, научное обоснование принципов управления структурой цементных композитов на микро-, ультрамикро- и наноуровнях является основным и ключевым моментом при их получении.

Основными принципами управления структурообразованием композиционных материалов на основе цемента, реализуемыми при их микро- и наномодифицировании являются нанотехнологические принципы «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Нанотехнологический принцип «сверху-вниз» может быть реализован при микромодифицировании гидратационно-синтезной (полиминеральной цементной) системы твердения, а принцип «снизу-вверх» – при ее наномодифицировании. Результатом правильного выбора и сочетания данных приемов будет являться совершенствование процессов структурообразования, гидратации (конденсации) и твердения системы в соответствии с кинетическим критерием и критерием качества получаемого материала [77, 142, 143].

В собственных исследованиях [76, 101, 103, 104, 114, 115, 118, 123, 135 – 137, 144 – 146] установлено, что наиболее эффективным фактором управления структурообразованием гидратационно-синтезной (полиминеральной цементной) системы твердения в рамках эволюционного маршрута формирования твердого состояния являются модификаторы различного уровня дисперсности (микро-, ультрамикро- и нанодобавки), основные виды которых представлены в таблице 1.5, а обобщенная систематика механизмов их структурно-модифицирующего действия – в таблице 1.6 [142].

Таблица 1.5 – Основные виды добавок, применяемых в производстве цементных композитов

Добавка		Механизм действия // роль добавки в структуре композита	Основной технологический эффект
Микродобавки	Микрокремнезем [82 – 86]	Повышение плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц; изменение структуры пористости материала; непосредственное химическое участие частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений // структурообразующая роль	Ускорение процесса схватывания и повышение формоустойчивости смеси; ускорение процессов гидратации, набора прочности и повышение прочностных характеристик композита на ранних и поздних сроках твердения.
	Метакаолин [87 – 95]		
	Полипропиленовое волокно [139 – 141]	Зонирование структуры твердения; повышение плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц; изменение структуры пористости материала // армирующая роль	Повышение пластичности, уменьшение плотности и расслоения смеси; снижение трещиностойкости, повышение прочности при сжатии, водопроницаемости, морозостойкости композита.
	Суперпластификаторы [29, 124 – 131]	Изменение условий растворения вяжущего вещества // пластифицирующая роль	Замедление процесса схватывания, повышение пластичности, снижение расслоения смеси; замедление процессов гидратации, снижение прочностных свойств композита на ранних сроках твердения.
Ультрамикродобавки	Натриевое жидкое стекло [99 – 102]	Повышение плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц; изменение структуры пористости материала; непосредственное химическое участие частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений // структурообразующая роль	Ускорение процесса схватывания, повышение пластичности и формоустойчивости смеси; ускорение процессов гидратации, набора прочности.
Нанодобавки	SiO ₂ [103, 106, 107]	Непосредственное химическое участие частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений; ускорение выделения новой фазы из перенасыщенных растворов // структурообразующая роль	Ускорение процесса схватывания и повышение формоустойчивости смеси; ускорение процесса гидратации и повышение прочностных характеристик композита на ранних сроках твердения.
	Al ₂ O ₃ [106, 108]		
	Fe ₂ O ₃ [106, 109]		
	Наноглины [106, 112]		
	TiO ₂ [106, 110]	Ускорение выделения новой фазы из перенасыщенных растворов // фотокаталитическая роль	Самоочищение поверхности композита.
УНТ [58, 59, 63, 64, 113, 114]	Зонирование структуры твердения // армирующая роль	Повышение пластичности, уменьшение плотности и расслоения смеси; снижение трещиностойкости, повышение прочности при сжатии, водопроницаемости, морозостойкости композита.	

Таблица 1.6 – Обобщенная систематика механизмов структурно-модифицирующего действия различных модификаторов [142]

Модифицирование цементных систем		Типы модификаторов по дисперсности		
Механизм действия модификатора	Результат модифицирования	нано	ультра	микро
Влияние структурной близости исходной добавки и целевого продукта твердения	Увеличение скорости твердофазной реакции гидратации	+	+	+
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 (её протяженность и состав определяется 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	+	+	+

Анализ теоретических данных, представленных в таблицах 1.5 и 1.6, позволяет предположить, что наиболее эффективными в технологии цементных композиционных материалов следует считать многокомпонентные полифункциональные добавки, имеющие полидисперсный состав и состоящие из частиц аморфизированного диоксида кремния, суперпластифицирующего и армирующего компонентов.

Стоит отметить, что анализ состояния исследований свидетельствует о незначительном количестве научных публикаций [147 – 151], посвященных применению таких многокомпонентных полифункциональных добавок в технологии цементных композиционных материалов.

1.4 Систематизация требований к составу многокомпонентных полифункциональных добавок для цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати

На основании полученных в ходе аналитического обзора теоретических представлений и имеющихся экспериментальных данных, можно предположить, что многокомпонентные полифункциональные добавки для современных цементных композиционных материалов, используемых в технологии строительной 3D-печати, должны включать в себя следующие составляющие: неорганическую, органическую и армирующую (рис. 1.5). Собственные предварительные исследования позволили установить, что эффективными многокомпонентными добавками для модификации структуры цементных композиционных материалов являются комплексные добавки состава «пирофосфат калия ($K_4P_2O_7$) – ксантановая камедь ($(C_{35}H_{49}O_{29})_n$) – суперпластификатор (на основе поликарбоксилатных эфиров) – полипропиленовое волокно». Добавки такого состава позволяют композиционной смеси достичь необходимых показателей пластичности, формоустойчивости, начального времени схватывания; при этом, готовые композиционные материалы характеризуются значениями прочности при сжатии и изгибе, плотности и другими

показателями, удовлетворяющими существующим нормативным документам. Эффективность таких добавок подтверждена патентами на изобретение (приложение А).

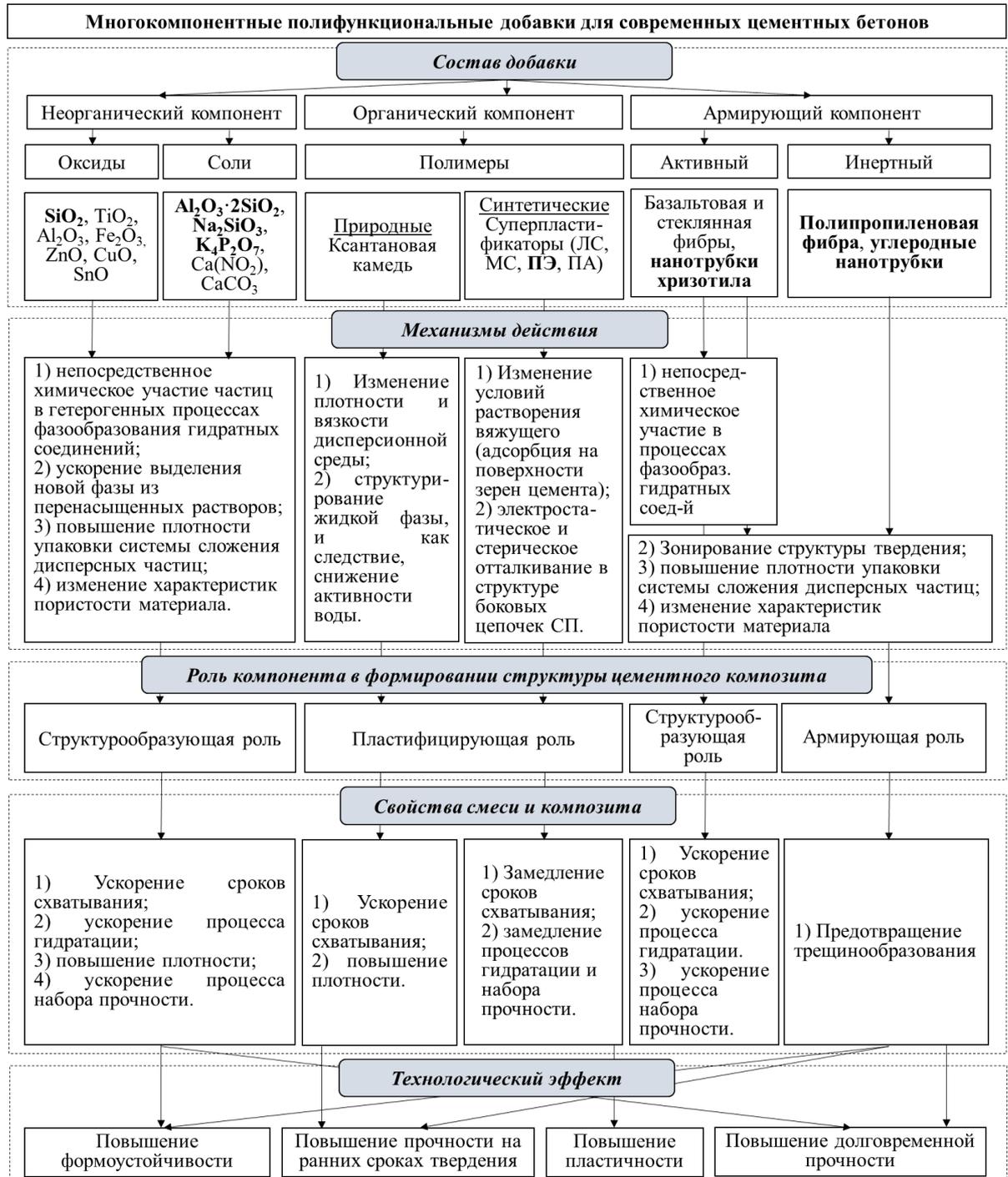


Рисунок 1.5 – Систематизация требований к составу многокомпонентных полифункциональных добавок для современных цементных композиционных материалов, применяемых в технологии строительной 3D-печати

В данной работе в качестве *неорганического компонента* предлагается использовать микро-, ультрамикро- и наночастицы соединений, содержащих диоксид кремния. Это является целесообразным, так как частицы SiO_2 отвечают условиями молекулярного, морфологического и топологического отбора [142, 143]. Это значит, что единичные молекулы таких частиц обладают структурой и кристаллохимическим строением близким к таковым для минералов цементного клинкера, что, вероятно, позволит им сформировать более плотную, с меньшим количеством пор и пустот кристаллическую структуру материала.

В качестве *органического компонента* предлагается использовать суперпластификатор, который позволит, во-первых, придать добавке технологические свойства, необходимые для ее хранения (предотвратить агломерацию частиц неорганического компонента), а, во-вторых, равномерно распределить частицы неорганического и армирующего компонентов в объеме композиционного материала на основе цемента.

Для микро- и наноармирования структуры цементных композиционных материалов могут использоваться как нанодобавки (углеродные и хризотилловые нанотрубки), так и различные виды фибр, например, базальтовая или стеклянная. Однако, в силу своих существенных преимуществ перед другими видами волокон, полипропиленовое волокно, будет являться оптимальным *армирующим компонентом*.

При этом, структурообразующее участие и модифицирующее влияние компонентов добавки может быть результатом следующих взаимосвязанных механизмов [71]: 1) механизма, обеспечивающего повышение плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц, уменьшение общей ее пористости, изменение структуры пористости материала. Данный механизм будет реализовываться при введении в систему микро-, ультрамикро- и наноразмерных частиц неорганического компонента или пирофосфата и камеди, а также при введении полипропиленового волокна; 2) механизма, связанного с каталитической ролью частиц неорганического компонента (на основе SiO_2) как центров кристаллизации с соответствующим эффектом понижения энергетического порога этого процесса

и его ускорения; 3) механизма зонирования структуры твердения полипропиленовыми волокнами; 4) механизма, связанного с возможностью непосредственного химического участия частиц неорганического компонента (на основе SiO_2) в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений.

Стоит отметить, что мера реализации указанных механизмов при модифицировании структуры цементных композитов многокомпонентными полифункциональными добавками будет определяться видом, дисперсностью, характеристиками и дозировкой того или иного компонента в составе конкретной добавки.

Таким образом, можно предположить, что в качестве основных составляющих многокомпонентной полифункциональной добавки могут быть приняты следующие вещества – в качестве неорганического компонента: наночастицы SiO_2 , микрокремнезем, метакаолин, жидкое стекло; в качестве органического компонента: суперпластификатор на основе поликарбоксилатных эфиров; в качестве армирующего компонента: полипропиленовое волокно.

На основании проведенного аналитического обзора и предложенного состава многокомпонентной полифункциональной добавки *выдвинута научная гипотеза* диссертационного исследования, которая заключается в следующем. Использование многокомпонентной полифункциональной добавки состава «частицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно», содержащей компоненты различной природы и дисперсности позволит получить цементные композиционные материалы для строительной 3D-печати с заданными технологическими свойствами, поскольку механизм действия данной добавки будет комплексным, и его реализация будет протекать сразу в двух направлениях в соответствии с нанотехнологическими принципами «снизу-вверх» и «сверху-вниз». При этом будет происходить направленное управление структурообразованием цементных композитов на различных масштабных уровнях (микро-, ультрамикро- и наноуровень).

На основании вышесказанного *сформулирована цель диссертационного исследования*, которая состоит в разработке научно-обоснованного технологического решения, направленного на получение цементных композицион-

ных материалов для строительной 3D-печати, обладающих заданным комплексом свойств (ускоренное время начала схватывания, пластичность, формоустойчивость, предел прочности при сжатии), путем модификации их структуры многокомпонентной полифункциональной добавкой с наноразмерными частицами SiO_2 .

Исходя из поставленной цели и на основании выдвинутой ведущей научной гипотезы определены основные задачи диссертационного исследования:

1) систематизировать и обосновать требования к составу многокомпонентных полифункциональных добавок для цементных композиционных материалов, используемых в технологии строительной 3D-печати;

2) исследовать влияние комплексных кремнеземсодержащих добавок различного состава и дисперсности на пластичность и формоустойчивость, а также на процессы схватывания, структурообразования и набора прочности цементных систем;

3) изучить влияние наноразмерных добавок на структурообразование и прочностные характеристики цементного камня при его длительном твердении;

4) исследовать влияние многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 на структурообразование, физико-механические свойства и физико-климатическую стойкость цементных композитов для строительной 3D-печати;

5) сформулировать рекомендации к процессу получения многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 для цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати, а также к процессу их модифицирования. Разработать рациональные составы модифицированных композиционных материалов. Выполнить оценку технико-экономических особенностей использования многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 в технологии цементных композитов.

В соответствии с научной гипотезой, целью и задачами диссертационного исследования была определена его структура, которая представлена на рисунке 1.6.



Рисунок 1.6 – Структура диссертационного исследования

Выводы по главе 1

1. Выполнен анализ научно-технической литературы по проблеме исследования. Проведена классификация современных химических добавок по основным эффектам влияния и механизмам действия на каждом уровне формирования структуры цементных композиционных материалов. Представлены основные принципы и методы управления структурообразованием гидратационно-синтезных полиминеральных цементных систем твердения.

2. Приведена классификация и механизмы действия наполнителей, заполнителей и химических добавок, наиболее часто используемых в технологии строительной 3D-печати. Установлено, что в отечественной и зарубежной литературе практически отсутствуют работы, посвященные получению многокомпонентных полифункциональных добавок, содержащих в своем составе активный наноразмерный минеральный, суперпластифицирующий и армирующий компоненты, а также исследованию влияния такого типа добавок на структурообразование и свойства композитов для строительной 3D-печати.

3. Предложена систематизация и теоретическое обоснование требований к составу многокомпонентных полифункциональных добавок для цементных композитов, используемых в технологии строительной 3D-печати, а также охарактеризованы их индивидуальные компоненты. На основании этого выдвинута ведущая научная гипотеза, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Характеристика исходных материалов для получения модифицированных цементных композитов

В данной работе объектами исследования являются модельные системы – образцы цементного камня, модифицированные комплексными добавками, содержащими в своем составе частицы SiO_2 различной дисперсности и суперпластификатор, а также реальные системы – цементные композиты, модифицированные многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 .

При создании модельных и реальных цементных систем твердения использовали портландцемент (Ц) ЦЕМ I 42,5 Н, марка М500 [152] (минералогический состав - C_3S – 62 %, C_2S – 13 %, C_3A – 7.5 %, C_4AF – 11.5 %), техническую воду (В) [152], а также суперпластификатор (СП) марки Sika[®] ViscoCrete[®] T100, который представляет собой водную композицию модифицированных поликарбоксилатных эфиров ($\rho = 1,050 - 1,065 \text{ г/см}^3$, $\text{pH} = 4,0 - 5,5$).

Получение модельных цементных систем, модифицированных комплексными кремнеземсодержащими добавками

Для модифицирования структуры цементных систем использовали следующие полидисперсные кремнеземсодержащие добавки:

- метакаолин (МКЛ) марки ВМК-45 (ТУ 23.99.19-004-34556001-2017) основные характеристики которого представлены в таблице 2.1.

- Натриевое жидкое стекло (ЖС) марки «тех.» [154] ($\omega(\text{SiO}_2) = 33,76 \%$, $\omega(\text{Na}_2\text{O}) = 10,63 \%$, силикатный модуль 3,00, $\rho = 1,46 \text{ г/см}^3$).

- КНД состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор», полученную золь-гель синтезом в соответствии с методикой, предложенной в работе [138]. В собственных исследованиях [134, 135, 155] были определены форма и размер частиц SiO_2 методами лазерной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии, а также изучен процесс агломерации частиц

методом динамического рассеяния света. Установлено, что средний размер частиц КНД составляет 5 – 10 нм, при этом они являются агрегативно устойчивыми в течение 7 суток от момента синтеза.

Таблица 2.1 – Основные характеристики метакаолина марки ВМК-45

Наименование показателя	Значение
Цвет	Белый
Насыпная плотность в рыхлом состоянии, кг/м ³	450
Удельная поверхность, см ² /г	17 000
Массовая доля SiO ₂ , %	53
Массовая доля Al ₂ O ₃ , %	42
Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %	0,1
Пуццолановая активность, Мг Са(ОН) ₂ /г	1100
Потери при прокаливании (Т = 1000 ° С), %	1
рН водной суспензии	6,5

Модельные системы получали путем перемешивания портландцемента с добавками и водой затворения, в которой предварительно был растворен суперпластификатор. Стоит отметить, что метакаолин вводился в сухом виде в портландцемент, а жидкое стекло – в воду затворения. КНД сразу после синтеза представляет собой раствор, который используется в качестве воды затворения.

Получение наномодифицированных цементных систем для исследования самопроизвольного структурообразования при длительном твердении

Для наномодифицирования структуры цементных систем использовали:

- КНД состава «наноразмерные частицы SiO₂ – суперпластификатор», полученную золь-гель синтезом по методике, подробно изложенной в работе [138];

- углеродные нанотрубки (УНТ) фуллероидного типа марки Nanocyl-7000 (l = 700 – 3000 нм, d = 5 – 35 нм), полученные путем химического осаждения из газовой фазы [156].

Наномодифицированные цементные системы получали путем перемешивания цемента с жидкостью затворения, которой в случае КНД выступала

она сама, а в случае УНТ – их водная дисперсия, предварительно активированная с помощью ультразвуковой обработки. Оптимальные дозировки наночастиц SiO_2 , УНТ были установлены в проведенных ранее исследованиях [114, 134, 137] и составляют 0,01 % от массы цемента; дозировка суперпластификатора составляла 0,2 % от массы цемента. Полученную цементную пасту укладывали в формы и оставляли на 24 часа при комнатной температуре. После этого затвердевшие образцы извлекали из форм и хранили в нормальных условиях твердения до достижения проектного возраста (28 суток, 1, 3, 5 и 10 лет), затем проводили оценку их структуры и прочностных свойств.

Способ получения многокомпонентной полифункциональной добавки для цементных композитов заключается в следующем. Вначале золь-гель методом получают комплексный модификатор, содержащий наноразмерные частицы SiO_2 , который представляет собой раствор. Для этого навеску силиката натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, марки ХЧ [157]) растворяют в дистиллированной воде [158], полученную смесь помещают в капельную воронку, под которой располагают магнитную мешалку с установленным на ней химическим стаканом, в котором находится соляная кислота (HCl , марки ХЧ [159]). Из капельной воронки устанавливается скорость подачи раствора силиката натрия – 30 капель/мин и методом обратного титрования при постоянном перемешивании получают золь диоксида кремния, в который по каплям вводится необходимое количество суперпластификатора для стабилизации наноразмерных частиц SiO_2 . Далее в полученный модификатор дополнительно добавляется порция суперпластификатора и воды, все тщательно перемешивается. Непосредственно перед применением в полученную смесь вводится полипропиленовое волокно (марка SikaFiber[®] PPM-12 RU, соответствует ISO 9001:2008, EN 14889-2:2008; $\rho = 0,91 \text{ кг/дм}^3$, предел прочности 300 – 400 Н/мм²) и также перемешивается.

Получение реальных цементных композиционных материалов для строительной 3D-печати

Для создания цементных композитов использовали мелкий заполнитель (кварцевый песок (П) с модулем крупности $M_k \leq 1,25$ [160]) и микронаполнитель (известняковая мука (ИМ) с содержанием CaCO_3 не менее 95% [161]). Для модификации структуры цементных композиционных материалов использовали многокомпонентную полифункциональную добавку с наночастицами SiO_2 , способ получения которой приведен выше.

Цементные композиционные смеси получали путем перемешивания в лопастном смесителе сухих компонентов (цемент, песок или цемент, известняковая мука) с полученной многокомпонентной полифункциональной добавкой в течение 3 мин. Полученную смесь укладывали в формы и уплотняли при помощи вибрации в течение 1,5 минут. Далее отформованные образцы выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего извлекали их из форм и выдерживали в камере нормального твердения до достижения проектного возраста (1, 3, 7, 14 и 28 суток). Далее производили испытания.

При получении вязко-пластичных смесей массовые соотношения Ц : ИМ и Ц : П составляли 1 : 1 и 1 : 1.25, соответственно. Водоцементное отношение (В/Ц) в системах с песком составляло 0.26, а системах с известняковой мукой – 0.37. Указанные соотношения являются рациональными и были определены экспериментально из предварительно проведенных исследований [19].

2.2 Факторное пространство экспериментальных исследований

В качестве предмета исследований в данной работе принят процесс модифицирования структуры модельных цементных систем комплексными добавками, содержащими в своем составе частицы SiO_2 различной дисперсно-

сти и суперпластификатор, а также реальных систем многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 .

Принимая во внимание предмет исследований было сформировано факторное пространство экспериментальных исследований, которое состоит из двух этапов. *На первом этапе* (рис. 2.1) исследовали влияние комплексных кремнеземсодержащих добавок различной дисперсности (метакаолина, натриевого жидкого стекла, комплексной нанодобавки (КНД)) в сочетании с суперпластификатором на структурообразование и физико-механические свойства модельных цементных систем. Цель данного этапа состояла в установлении оптимальной комплексной добавки, позволяющей цементной системе достичь необходимых характеристик, отвечающих критериям ускорения процессов схватывания, гидратации и твердения; критериям пластичности и формоустойчивости; критериям повышения прочности цементного камня.

Для этого был выполнен комплекс следующих исследований:

- исследование процессов раннего структурообразования модифицированных цементных смесей в нормальных температурно-влажностных условиях;
- исследование процесса гидратации и фазового состава модифицированного цементного камня;
- исследование пластичности и формоустойчивости модифицированных цементных смесей;
- исследование изменения прочностных характеристик модифицированного цементного камня при твердении в нормальных температурно-влажностных условиях в течение нормативных сроков твердения (1, 3, 7, 14 и 28 суток);
- исследование процесса самопроизвольного структурообразования и прочностных характеристик наномодифицированного цементного камня при длительном твердении (1, 3, 5, 10 лет).

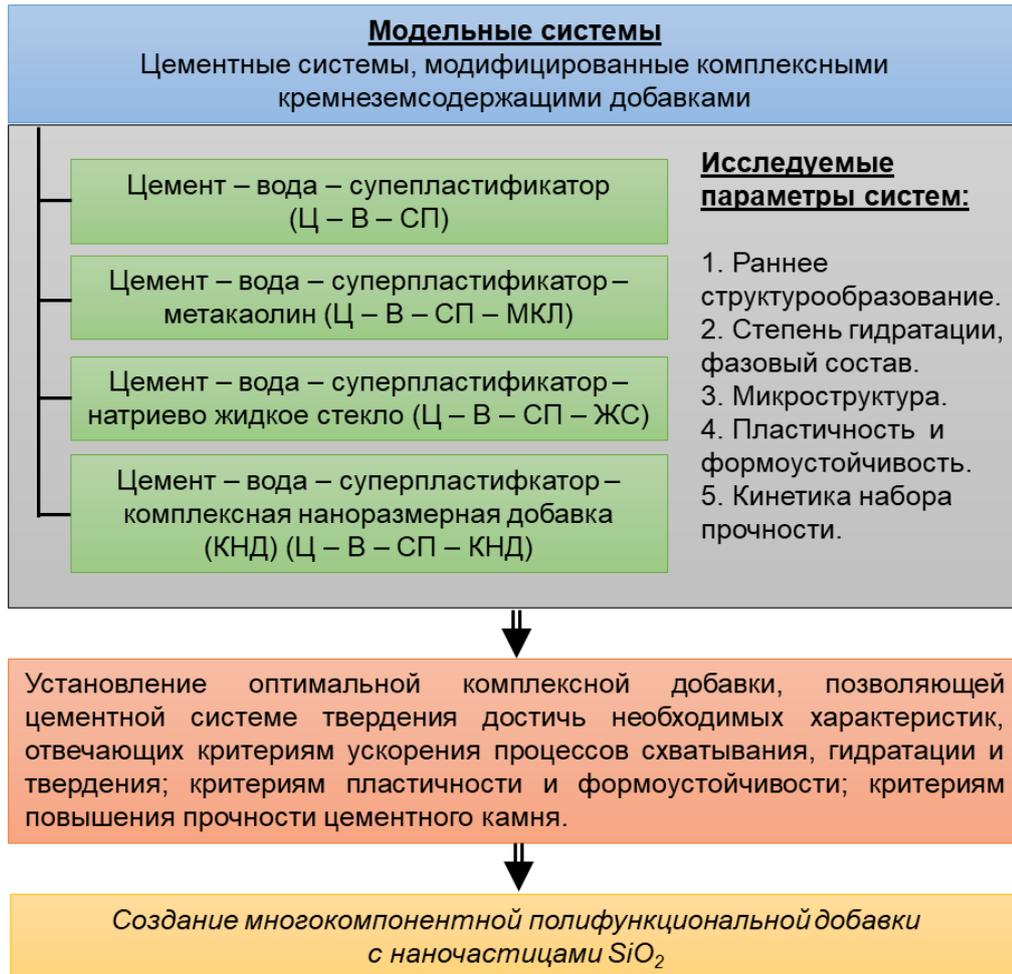


Рисунок 2.1 – Структура первого этапа экспериментальных исследований

На втором этапе (рис. 2.2.) изучали реальные системы, которые представляют собой цементные композиционные материалы для строительной 3D-печати, модифицированные многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 (установленной на первом этапе исследования), суперпластификатора и полипропиленового волокна. Цель данного этапа состояла в исследовании влияния многокомпонентной полифункциональной добавки на реологические и физико-механические характеристики цементных композитов, их структурообразование, а также физико-климатическую стойкость.



Рисунок 2.2 – Структура второго этапа экспериментальных исследований

Для этого был выполнен комплекс следующих исследований:

- исследование процессов раннего структурообразования модифицированных цементных композитов;
- исследование процесса гидратации и фазового состава модифицированных цементных композитов;
- исследование пластичности и формоустойчивости модифицированных композиционных смесей;
- исследование прочностных характеристик полученных цементных композитов при твердении в нормальных температурно-влажностных условиях в течение нормативных сроков твердения (1, 3, 7, 14 и 28 суток);

- исследование физико-климатической стойкости полученных цементных композитов (плотность, водопоглощение, морозостойкость, усадочные деформации).

2.3 Инструментальные методы исследований состава, структуры и свойств изучаемых объектов

На основании предложенного факторного пространства экспериментальных исследований были предложены современные инструментальные методы, позволяющие адекватно оценить реологические свойства формовочных смесей, а также процессы структурообразования, физико-механические свойства и физико-климатическую стойкость цементных систем и цементных композитов на их основе.

Выбранные методы экспериментальных исследований характеризуются положительным опытом применения при изучении структурообразования, физико-механических свойств, а также физико-климатической стойкости цементных систем и цементных композитов. Кроме того, выбранные инструментальные методы характеризуются относительной простотой исполнения, доступностью требуемого оборудования, а также способны обеспечить воспроизводимость эксперимента, а также необходимую достоверность получаемых результатов.

2.3.1 Методика исследования кинетики схватывания смесей на основе цемента

Для оценки кинетики схватывания исследуемых систем применяли пенетрометрический метод [12]. Он позволяет оценить время начала схватывания смесей на основе цемента по значению пластической прочности $R_{пл}$, которое рассчитывается как приведенная величина сопротивления пенетрации:

$$R_{пл} = \frac{4N}{\pi d^2}, \quad (2.1)$$

где N – сопротивление пенетрации смеси при погружении плунжера стандартного диаметра на глубину 5 мм, кН; d – диаметр плунжера, м² [162]. Возможность использования данного метода для оценки раннего структурообразования цементных систем и композитов показана в работе [162].

Для проведения экспериментальных исследований свежеприготовленную смесь укладывали в кольцо диаметром 150 мм и высотой 55 мм. Далее стандартный плунжер ($d = 6,4$ мм) универсального пенетromетра (марка Georocket – S068) погружали до заданной отметки в 5 мм. Измерения производили от момента укладки смеси в кольцо до момента начала ее схватывания, который соответствует значению $P_{шт} = 570 - 590$ кПа.

2.3.2 Методика исследования пластичности и формоустойчивости смесей на основе цемента

Экструдированность (пластичность) и формоустойчивость являются главными параметрами смесей, используемых в процессе строительной 3D-печати [13, 14, 21, 163, 164]. В работах [13 – 16] представлено модельное поведение цементных смесей в процессе строительной 3D-печати посредством сдавливания вязко-пластичных образцов смеси. Стоит отметить, что проведение сдавливающих тестов также позволяет провести критериальную оценку экструдированности и формоустойчивости смесей для строительной 3D-печати. Суть таких тестов состоит в испытаниях на сдавливание между двумя параллельными пластинами свежотформованных образцов-цилиндров, радиус которых равен их высоте ($R = h_0 = 25$ мм) (рис. 2.2). При этом реализуются два варианта испытаний: 1) сдавливание с постоянной скоростью деформирования; 2) сдавливание с постоянной скоростью нагружения [21, 22]. Стоит отметить, что первый вариант испытаний моделирует реологическое поведение цементной системы в процессе экструзии, а второй – в процессе возрастания нагрузки при печати строительных объектов промышленно производимыми принтерами.

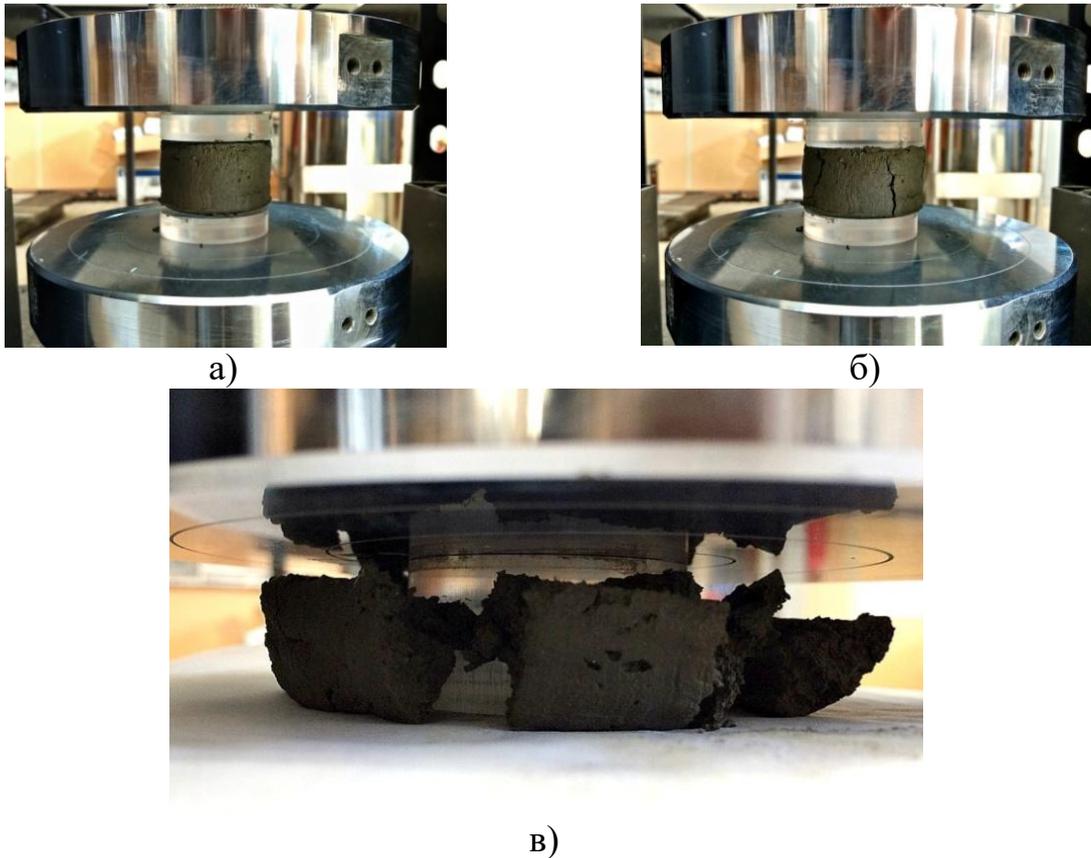


Рисунок 2.3 – Этапы проведения сдвливающего теста [22, 165]

а) начало испытания; б) начало сдвливания; в) полное разрушение

Результаты испытаний для оценки основных реологических характеристик смесей интерпретируются на основе базового соотношения между нормальными напряжениями σ_{xx} и пределом текучести τ при простом сдвиге, полученного в рамках теории потока при сдвливании с использованием модели Бингама и критерия текучести фон Мизеса (2.2) [22]:

$$\sigma_{xx} = -\sqrt{3}\tau + 3K \frac{\dot{h}}{h_0}, \quad (2.2)$$

где K – начальная вязкость до сжатия, h_0 – начальное расстояние между параллельными пластинами, \dot{h} – скорость сжатия.

В результате проведения сдвливающих тестов могут быть получены основные критерии экструдирруемости и формоустойчивости – оценка предела пластичности $K_i(I)$, структурная прочность σ_0 в момент начала деформирования (отвечает за способность системы сопротивляться деформированию при нагружении), пластическая прочность $\sigma_{пл}$ и величина относительных

пластических деформаций $\Delta_{пл}$ в момент начала трещинообразования (характеризуют способность системы деформироваться без разрушения) [21, 22].

Для определения показателей пластичности и формоустойчивости цементного теста и композиционной смеси проводили сдавливающие тесты с помощью испытательной системы INSTRON 5982.

Сдавливание с постоянной скоростью деформирования проводили согласно методике N. Roussel'a [13, 14], при этом скорость сдавливания свежесформованных образцов принималась постоянной и составляла 5 мм/с. Полученные в процессе испытаний кривые «нагрузка P – перемещение Δ » интерпретировались в виде кривых зависимости приведенной нагрузки F^* (соотношение 2.3) от относительного изменения высоты образца h_i/R . Для точек перегиба рассчитывалась величина $K_i(I)$ согласно соотношению 2.4:

$$F_i^* = \frac{Ph_i}{\pi R^2}, \quad (2.3)$$

$$K_i\left(\frac{h}{R}\right) = \frac{\sqrt{3}}{2} F_i^*. \quad (2.4)$$

Далее проводились испытания при постоянной скорости нагружения 0,5 Н/с согласно методике A. Perrot'a [16]. Испытания проводились непосредственно после формования образцов. В процессе опыта фиксировались кривые «нагрузка P – перемещение Δ » и «перемещение Δ – время t ». Численные значения структурной прочности, пластической прочности и пластических деформаций исследуемых систем рассчитывали согласно соотношению 2.5 в точках, соответствующих началу деформирования и началу трещинообразования [21, 22]:

$$\sigma = \frac{P}{\pi R^2}. \quad (2.5).$$

2.3.3 Методика исследования структурообразования цементных систем твердения

Фазовый состав и степень гидратации цементных композитов определяли рентгенодифрактометрическим методом при помощи порошкового дифрактометра ARL X'TRA. Образцы для измерений готовили путём формования цементной пасты с водой затворения в специальные формы (толщиной ~ 1 см). Формы помещали в камеру нормального твердения ($t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W = 95 - 98\%$), извлекая для измерений в установленное время. Измерения проводили при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, угол 2θ варьировали от 10 до 70 ° , скорость съёмки $5\text{ }^{\circ}/\text{мин}$, шаг $0,03\text{ }^{\circ}$, использовали CuK_{α} – излучение (медная рентгеновская трубка, $\lambda = 1,541788\text{ \AA}$). Полученные данные обрабатывали при помощи комплекса компьютерных программ PDWin 4.0. [166]. Значение степени гидратации модифицированных цементных систем твердения рассчитывали по содержанию фазы алита ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S)) путем сравнения их рентгенограмм с рентгенограммой исходного цементного клинкера [167]:

$$C_e(\text{C}_3\text{S}) = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0}\right) \times 100\%, \quad (2.6)$$

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

Микроструктуру гидратных новообразований цементного камня исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для съёмки образцов использовался сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM – 7001F, в качестве образцов использовали скол образцов цементного камня, а также цементных композиционных материалов.

Для каждой исследуемой цементной системы твердения методом СЭМ изучали 3 образца, на каждом из которых были выбраны 5 произвольных точек, в которых производилась съёмка при заданном увеличении.

2.3.4 Методика определения физико-механических свойств и физико-климатической стойкости цементных композитов

Плотность и водопоглощение цементных композиционных материалов определяли на образцах-кубах размером $5 \times 5 \times 5$ см согласно [168].

Марку по морозостойкости полученных композиционных материалов определяли по первому базовому методу согласно [169]. Для этого образцы-кубы размером $5 \times 5 \times 5$ см (проектный возраст 28 суток) насыщали водой, а затем подвергали попеременному замораживанию-оттаиванию. Замораживание проводили в морозильной камере (воздушная среда) при температуре -18 ± 2 °С, а оттаивание – в воде, при температуре 20 ± 2 °С.

Определение усадочных деформаций производили согласно [170] с изменением формы и размеров образцов. Для этого изготавливали образцы-пластины размером $10 \times 40 \times 160$ мм, которые моделировали развитие усадки в тонкослойных печатных конструкциях. Обезвоживание полученных образцов производили при заданных температуре (t) и влажности среды (W) до достижения постоянной массы и размеров. Для создания температурно-влажностного режима образцы-пластины помещали в эксикатор над раствором $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (моделирование эксплуатационных условий высыхания, $t = 21$ °С, $W = 30$ %), а затем обезвоживали над сухим веществом CaCl_2 (моделирование условий полного обезвоживания, $t = 21$ °С, $W = 5$ %).

Физико-механические испытания и оценку прочностных свойств цементных систем твердения производили согласно [171] на образцах размером $5 \times 5 \times 5$ см. Предел прочности при сжатии определяли через 1, 3, 7, 14, 28 суток твердения в нормальных условиях ($t = 21$ °С, $W = 95 - 98$ %) на испытательной машине INSTRON Sates 1500HDS. Серия состояла из 6 образцов. Погрешность измерения составляет $\pm 0,5$ %.

2.4 Методы оценки и обеспечения достоверности результатов исследований

Для оценки погрешности δ_i в косвенных измерениях (пенетрометрический метод, физико-механические испытания на прочность) использовали стандартное отклонение σ_x , значение которого можно рассчитать из соотношения 2.7 [172]:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (2.7)$$

где \bar{x} – среднее значение в m параллельных измерениях; x_i – значение параметра в i -ом опыте; N – общее количество проведенных экспериментов.

Анализ экспериментальных данных и отбрасывание данных, имеющих значения, отличающиеся от среднего, проводили с помощью критерия Шовене по методике, изложенной в работе [173].

Таким образом, погрешность пенетрометрического метода и физико-механических испытаний на прочность составляет 10 %.

Оценку статистической достоверности сдавливающего теста проводили на модельных системах, для которых модели реологического поведения при сдавливании, и, соответственно, тип кривых $F^* = f(h_i/R)$ различны (рис. 2.4). Для этого рассчитывали стандартное отклонение (соотношение 2.7) и коэффициент вариации (соотношение 2.8):

$$C_v = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (2.8)$$

где \bar{x} – среднее значение в m параллельных измерениях; σ – стандартное отклонение [172].

Стоит отметить, что первый тип кривых характерен для жестких систем, не способных к вязкопластическому течению без разрушения структуры. Таким типом кривых обладает модельная система «цемент – вода – суперпластификатор – известняковая мука» (Ц – В – СП – ИМ) (содержание суперпластификатора 0,4 % от массы цемента, содержание известняковой муки – 30 % от массы цемента, В/Ц = 0,27).

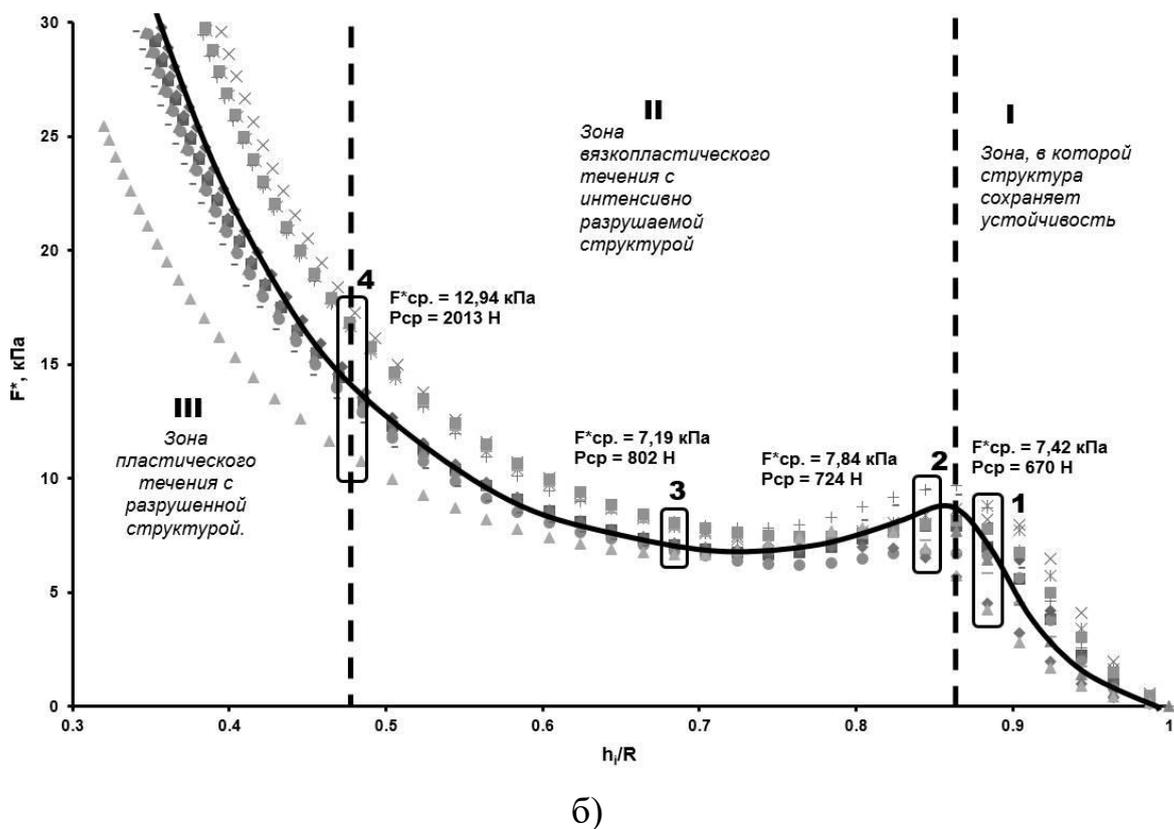
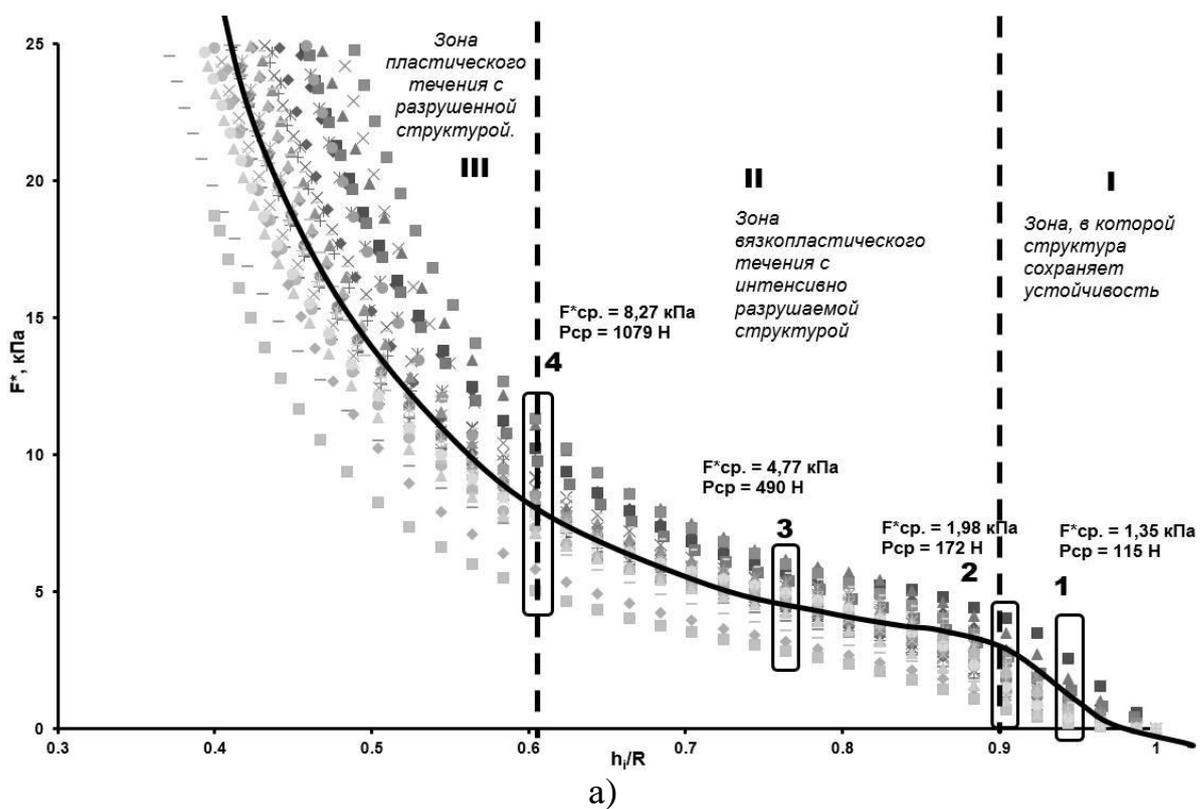


Рисунок 2.4 – Кривые зависимости $F^* = f(h_i/R)$ для систем:
а) Ц – В – СП; б) Ц – В – СП – ИМ

Второй тип кривых характерен для пластичных систем, способных к вязкопластическому течению без разрушения структуры. Данным типом кривых обладает модельная система «цемент – вода – суперпластификатор» (Ц – В – СП) (содержание суперпластификатора 0,2 % от массы цемента, В/Ц = 0,25).

Статистическая обработка и анализ полученных данных позволили установить, что наименьшая вариативность между точками реологических кривых отдельных образцов и для первого, и для второго типа кривых наблюдается на двух участках деформирования:

- $0,9 < h_i/R < 1$ – в зоне устойчивости;

- $0,6 < h_i/R < 0,9$ – в зоне вязкопластического течения с интенсивно разрушаемой структурой.

Стоит отметить, что величина разброса на кривых увеличивается по мере возрастания нагрузки, нарастания деформаций и при разрушении образцов (рис. 2.4 а, б).

Коэффициент изменчивости для значений приведенной нагрузки в точках, близких к первому перегибу кривой $F^* = f(h_i/R)$, принимает значения 2,2 – 2,5 % и 1,5 – 2,2 % для систем Ц – В – СП и Ц – В – СП – ИМ соответственно. Данные значения находятся в статистически достоверном диапазоне (≤ 6 %).

Выводы по главе 2

1. Рассмотрены объекты исследования, в качестве которых приняты модельные системы – образцы цементного камня, модифицированные комплексными добавками, содержащими в своем составе частицы SiO_2 различной дисперсности и суперпластификатор, а также реальные системы – цементные композиты, модифицированные многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 . Предметом исследований является процесс модифицирования структуры модельных цементных систем комплексными добавками, содержащими в своем составе частицы SiO_2 различной дисперсности и суперпластификатор, а также реальных систем многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 .

2. На основании принятых объекта и предмета исследований обосновано факторное пространство и рецептурно-технологические условия реализации экспериментальных исследований, которые позволят произвести оценку свойств наномодифицированных цементных систем и модифицированных цементных композитов в зависимости от их структурообразования. Представлены методики определения кинетики схватывания и вязкопластических свойств (пластичность, формоустойчивость) цементных и композиционных смесей.

3. Предложены современные физико-химические методы исследования (рентгенодифрактометрический метод, метод сканирующей электронной микроскопии) структурообразования, а также физико-механических свойств и физико-климатической стойкости модифицированных цементных систем и цементных композитов.

3 МИКРО- И НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ КОМПЛЕКСНЫМИ ДОБАВКАМИ С ЧАСТИЦАМИ SiO₂

В данной главе исследованы особенности влияния комплексных добавок, содержащих в своем составе частицы SiO₂ (метакаолин, натриевое жидкое стекло, КНД) различной дисперсности в сочетании с суперпластификатором на реологические характеристики, процесс схватывания модельных цементных смесей, а также на процессы гидратации, структурообразования и набора прочности цементного камня [174]. Выбор кремнеземсодержащих компонентов комплексных добавок обусловлен тем, что они имеют родственное кристаллохимическое строение к минералам цементного клинкера и гидратным новообразованиям цементного камня, а также обладают полидисперсным составом.

Для проведения исследований были получены следующие системы: Ц – В – СП – МКЛ, Ц – В – СП – ЖС и Ц – В – СП – КНД.

Для систем Ц – В – СП – МКЛ и Ц – В – СП – ЖС производили варьирование дозировок метакаолина (2; 4; 6 % от массы цемента), жидкого стекла (0,2; 0,4; 0,6 % от массы цемента), суперпластификатора (0,2; 0,4; 0,6 % от массы цемента) и В/Ц-отношения (0,23 – 0,28) с целью установления их минимальных достаточных количеств, обеспечивающих показатели пластичности и формоустойчивости, необходимые для осуществления технологии строительной 3D-печати. Таким образом, на основании предварительно проведенных экспериментальных исследований [137], дозировка кремнеземсодержащего компонента и значение В/Ц составляло 2, 0,2 и 0,01 % (от массы цемента) и 0,25, 0,23, 0,24 для систем Ц – В – СП – МКЛ, Ц – В – СП – ЖС и Ц – В – СП – КНД соответственно. Дозировка суперпластификатора для каждой системы составляла 0,2 % от массы цемента. В качестве эталонной принята система Ц – В – СП (В/Ц = 0,25). Факторное пространство экспериментальных исследований и рецептурно-технологические условия их реализации представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Факторное пространство исследований модельных цементных систем

№ п/п	Исходные компоненты	Характеристика исходных компонентов	Обозначение системы	Варьируемые рецептурно-технологические факторы	Исследуемые характеристики	Применяемые методы идентификации (используемый прибор)
1	Цемент, вода, суперпластификатор	Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, марка М500, ГОСТ 31108-2016; техническая вода ГОСТ 23732-2011; суперпластификатор Sika® ViscoCreate® T100 (на основе поликарбоксилатных эфиров)	Ц – В – СП	1. В/Ц = 0,25; 2. Массовая доля суперпластификатора (от массы цемента) $\omega = 0,2\%$	1. Раннее структурообразование. 2. Степень гидратации, фазовый состав. 3. Микроструктура. 4. Пластичность и формоустойчивость. 5. Кинетика набора прочности.	1. Пенетрометрический метод (карманный пенетрометр марки Geopocket – S068). 2. Рентгенодифрактометрический метод (порошковый дифрактометр ARL X'TRA). 3. Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, сканирующий электронный микроскоп Phenom XL). 4. Методы сдвливающей реометрии (универсальная испытательная система INSTRON 5982). 5. Физико-механические испытания на прочность (универсальная испытательная система INSTRON Sates 1500HDS).
2	Цемент, вода, суперпластификатор, метакаолин	Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, марка М500, ГОСТ 31108-2016; техническая вода ГОСТ 23732-2011; суперпластификатор Sika® ViscoCreate® T100 (на основе поликарбоксилатных эфиров); метакаолин ВМК-45	Ц – В – СП – МКЛ	1. В/Ц = 0,25; 2. Массовая доля суперпластификатора (от массы цемента) $\omega = 0,2\%$; 3. Массовая доля метакаолина (от массы цемента) $\omega = 2\%$		
3	Цемент, вода, суперпластификатор, натриевое жидкое стекло	Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, марка М500, ГОСТ 31108-2016; техническая вода ГОСТ 23732-2011; суперпластификатор Sika® ViscoCreate® T100 (на основе поликарбоксилатных эфиров); натриевое жидкое стекло ГОСТ 13078-81	Ц – В – СП – ЖС	1. В/Ц = 0,23; 2. Массовая доля суперпластификатора (от массы цемента) $\omega = 0,2\%$ 3. Массовая доля жидкого стекла (от массы цемента) $\omega = 0,2\%$		
4	Цемент, вода, суперпластификатор, комплексная наноразмерная добавка	Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, марка М500, ГОСТ 31108-2016; техническая вода ГОСТ 23732-2011; суперпластификатор Sika® ViscoCreate® T100 (на основе поликарбоксилатных эфиров); НРЧ SiO ₂ (d = 5 – 10 нм)	Ц – В – СП – КНД	1. В/Ц = 0,24; 2. Массовая доля суперпластификатора (от массы цемента) $\omega = 0,2\%$ 3. Массовая доля НРЧ SiO ₂ (от массы цемента) $\omega = 0,01\%$		

3.1 Влияние комплексных кремнеземсодержащих микро- и нанодобавок на свойства цементных смесей

Процессы схватывания модифицированных цементных смесей

Анализ результатов исследования процессов раннего структурообразования модифицированных цементных систем (рис. 3.1) позволил установить, что в системах с кремнеземсодержащими добавками процесс схватывания протекает более интенсивно, чем в эталонной системе без добавок. Так, время начала схватывания в модифицированных цементных системах составляет 210 минут, при этом значения пластической прочности составили 577 – 582 кПа. Для эталонной системы Ц – В – СП даже по прошествии 225 минут схватывание не наблюдается, а значение $R_{пл}$ составляет всего лишь 435 кПа.

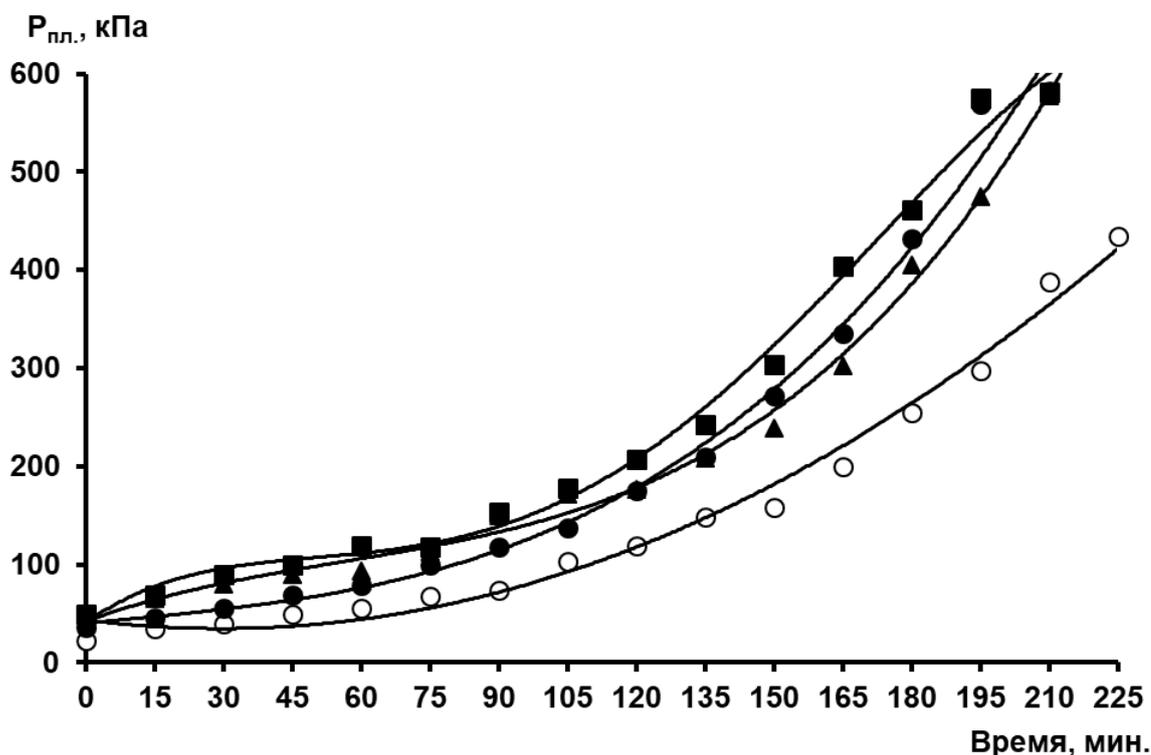


Рисунок 3.1 – Кинетические кривые зависимости пластической прочности модифицированных цементных систем от времени. Обозначено: ○ – Ц – В – СП (В/Ц = 0,25); ▲ Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0,24); ■ – Ц – В – СП – МКЛ (В/Ц = 0,25); ● – Ц – В – СП – ЖС (В/Ц = 0,23) [101, 174]

Пластичность и формоустойчивость модифицированных цементных смесей

Согласно полученным данным (табл. 3.2, рис. 3.2, 3.3) использованные комплексные добавки способны существенно влиять на реологическое поведение цементных смесей.

На рисунке 3.2 представлены кривые $F^* = f(h_i/R)$ для модельных цементных смесей. Данные кривые имеют плавный характер, при этом значения критерия пластичности $K_i(I)$ для эталонной системы Ц – В – СП составляет 1,06 кПа, а для модифицированных систем – лежит в диапазоне 1,28 – 1,42 кПа. Это говорит о том, что жесткость цементных систем с комплексными кремнеземсодержащими добавками повышается в 1,2 – 1,3 по сравнению с эталонной системой.

Стоит отметить, что реологическое поведение исследуемых цементных систем отличается друг от друга. Так, для эталонной системы Ц – В – СП и системы Ц – В – СП – ЖС получены практически горизонтальные кривые без выраженного участка пластичности, что говорит о том, что данные системы являются очень пластичными и неустойчивыми. Для цементных систем Ц – В – СП – МКЛ и Ц – В – СП – КНД получены кривые, имеющие слабо выраженный горизонтальный участок пластического деформирования между двумя точками перегиба. Данные системы обладают хорошей способностью к экструзии вследствие их достаточной пластичности и способности к вязкопластическому течению без разрушения структуры.

Таблица 3.2 – Реологические характеристики модифицированных цементных систем [175]

Система	$K_i(I)$, кПа	σ_0 , кПа	$\sigma_{пл}$, кПа	$\Delta_{пл}$, мм/мм
Ц – В – СП (В/Ц = 0,25)	1,06	1,10	45,01	0,02
Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0,24)	1,42	1,64	41,20	0,13
Ц – В – СП – ЖС (В/Ц = 0,23)	1,33	1,44	46,80	0,13
Ц – В – СП – МКЛ (В/Ц = 0,25)	1,28	3,50	34,20	0,06

На рисунке 3.3 приведены кривые зависимости «относительное перемещение Δ – время t ». На графике можно выделить три основных участка – «зону устойчивости», которая характеризует отсутствие деформаций при действии нагрузок; «зону пластического деформирования», которая характеризует способность системы деформироваться без разрушения и «зону трещинообразования», в которой происходит образование микротрещин перед полным разрушением структуры, что соответствует падению нагрузки на кривых «относительное перемещение – нагрузка σ » (рис. 3.4). По сравнению с эталонной системой Ц – В – СП модифицированные цементные системы более длительное время подвергаются деформации без разрушения – во всех системах с добавками, содержащими SiO_2 наблюдается увеличение периода пластического деформирования до начала образования микротрещин. Таким образом, модификаторы вязкости повышают способность цементных систем пластически деформироваться при нагружении.

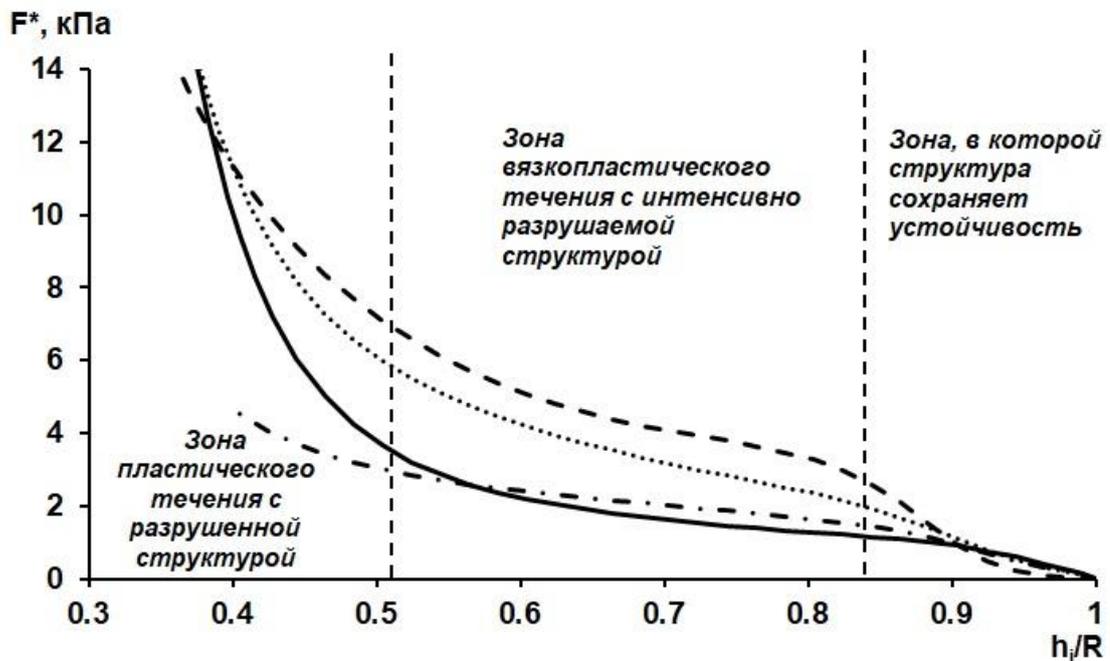
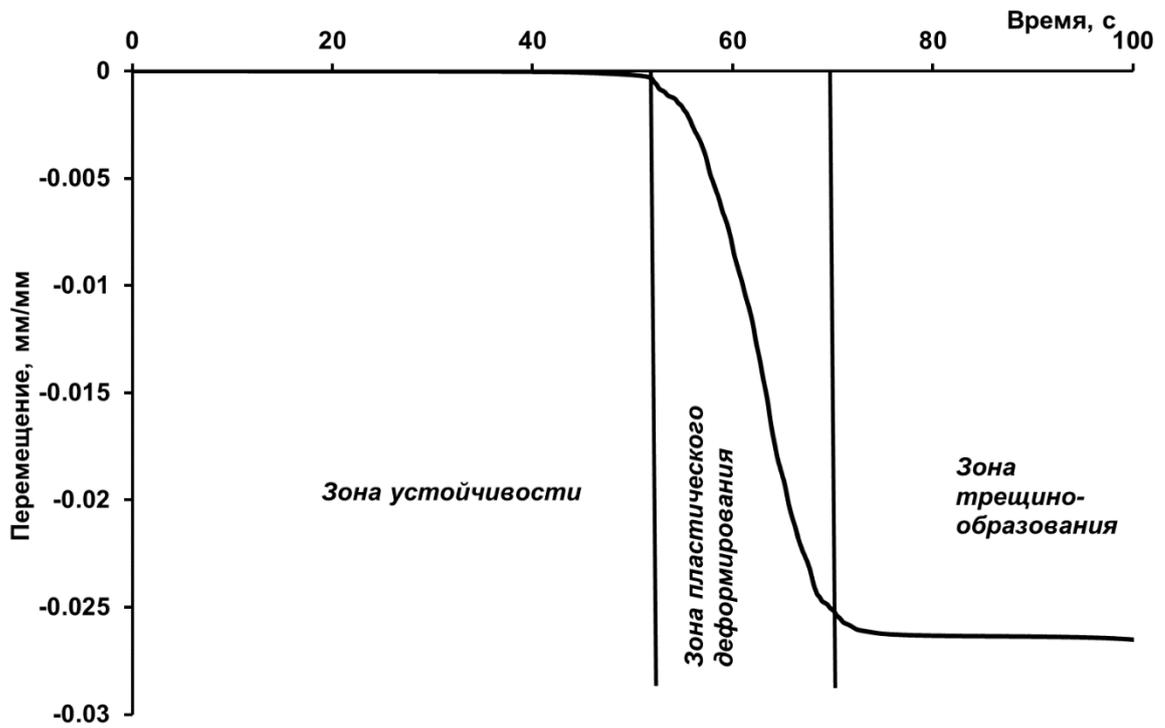
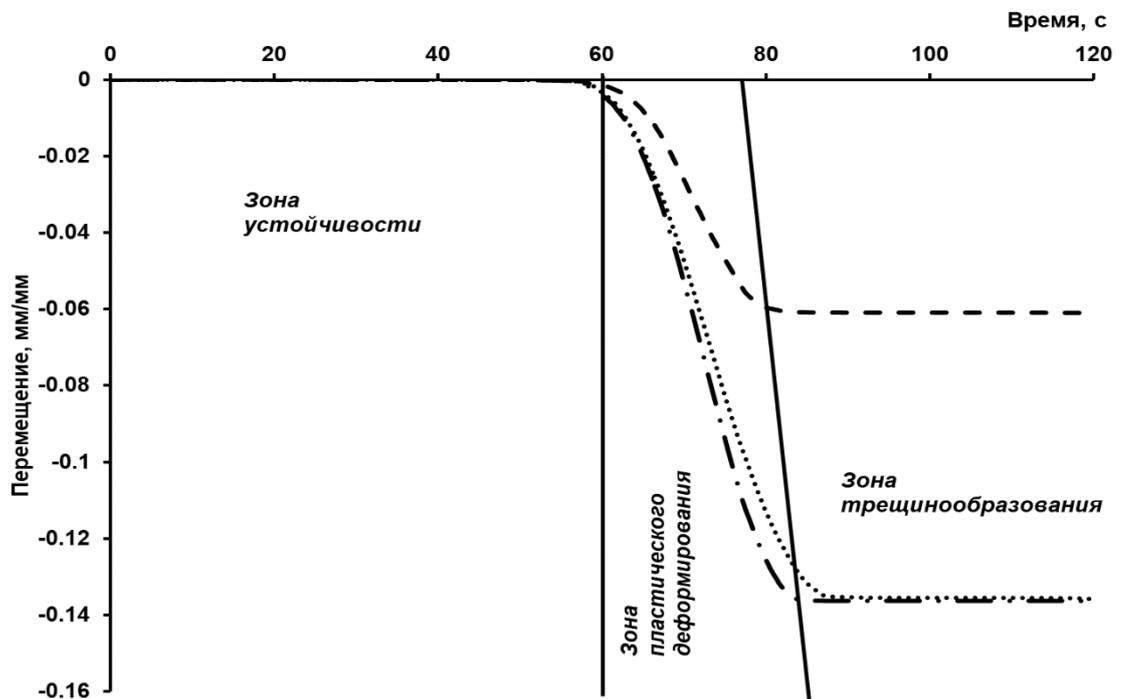


Рисунок 3.2 – Кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R . Обозначено: — - Ц–В–СП ($V/C = 0,25$); ---- - Ц–В–СП–МКЛ ($V/C = 0,25$); —•—•—• - Ц–В–СП–ЖС ($V/C = 0,23$); ••• - Ц–В–СП–КНД ($V/C = 0,24$) [175]



а)



б)

Рисунок 3.3 – Кривые зависимости «относительное перемещение Δ – время t » для а) эталонной системы Ц – В – СП; б) цементных систем, модифицированных комплексными кремнеземсодержащими добавками. Обозначено: — - Ц–В–СП ($V/C = 0,25$); ---- - Ц–В–СП–МКЛ ($V/C = 0,25$); —•—•—• - Ц–В–СП–ЖС ($V/C = 0,23$); •••• - Ц–В–СП–КНД ($V/C = 0,24$) [175]

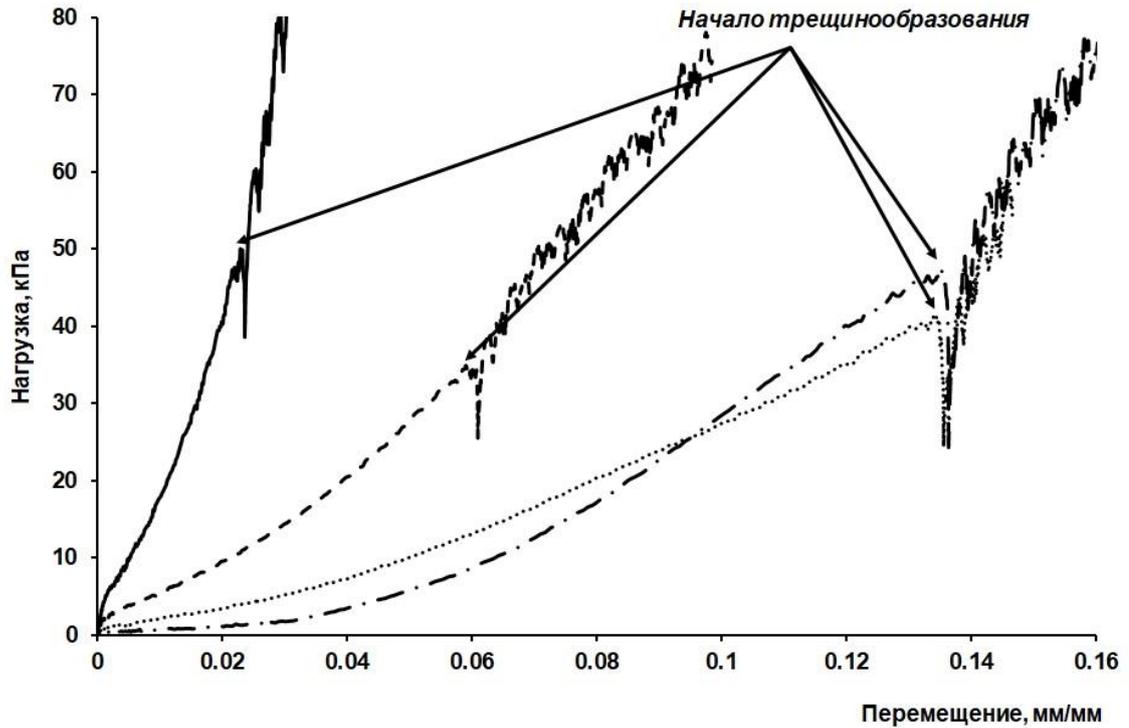


Рисунок 3.4 – Кривые зависимости а) «относительное перемещение Δ – время t »; б) «нагрузка σ – относительное перемещение Δ ». Обозначено: — - Ц-В-СП ($V/C = 0,25$); ---- - Ц-В-СП-МКЛ ($V/C = 0,25$); —•—•—•— - Ц-В-СП-ЖС ($V/C = 0,23$); •••• - Ц-В-СП-КНД ($V/C = 0,24$) [175]

Введение в цементную смесь кремнеземсодержащих добавок позволяет повысить структурную прочность и относительные пластические деформации. Так, для цементных систем, модифицированных комплексными кремнеземсодержащими добавками, полученные значения структурной прочности σ_0 составляют 1,64 – 3,50 кПа, что характеризует способность свеженапечатанного слоя воспринимать нагрузку от одного до четырех слоев деформаций. При этом значения их пластической прочности $\sigma_{пл}$ лежат в диапазоне 34 – 47 кПа, а относительные пластические деформации $\Delta_{пл}$ составляют 0,06 – 0,13 мм/мм. Эти показатели характеризуют способность слоя выдерживать нагрузку от 30 до 46 вышележащих слоев без трещинообразования с относительными деформациями не более 0,13 мм/мм.

При этом, система с метакаолином характеризуется максимальным значением структурной прочности ($\sigma_0 = 3,50$ кПа) и минимальной среди модифицированных цементных систем величиной $\Delta_{пл} = 0,06$ мм/мм. Для цементных систем Ц – В – СП – ЖС и Ц – В – СП – КНД характерны относительно небольшие значения $\sigma_0 - 1,64$ и $0,44$ кПа соответственно, а также максимальное значение величины $\Delta_{пл}$, которое для обеих систем составляет $0,13$ мм/мм.

3.2 Фазовый состав и структурообразование цементных систем, модифицированных комплексными кремнеземсодержащими микро- и нанодобавками

Согласно результатам рентгенодифрактометрических исследований (рис. 3.5, табл. 3.3, приложение Б) во всех модифицированных цементных системах наблюдается ускорение процессов гидратации. Так, через 28 суток твердения все исследуемые системы характеризуются достаточно высокими значениями C_2 , при этом наибольшее значение $C_2 = 93$ % характерно для цементной системы с добавкой КНД (в эталонной системе Ц – В – СП данный показатель составляет 73 %).

При этом фазовый состав всех исследуемых цементных систем представлен характерными фазами низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция различного состава и морфологии ($x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), а также непрореагировавшими зернами цементного клинкера в виде фазы алита ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Стоит отметить, что в системе Ц – В – СП – МКЛ дополнительно фиксируется фаза гидроалюмината кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, что, вероятно, обусловлено взаимодействием минералов цементного клинкера с метакаолином.

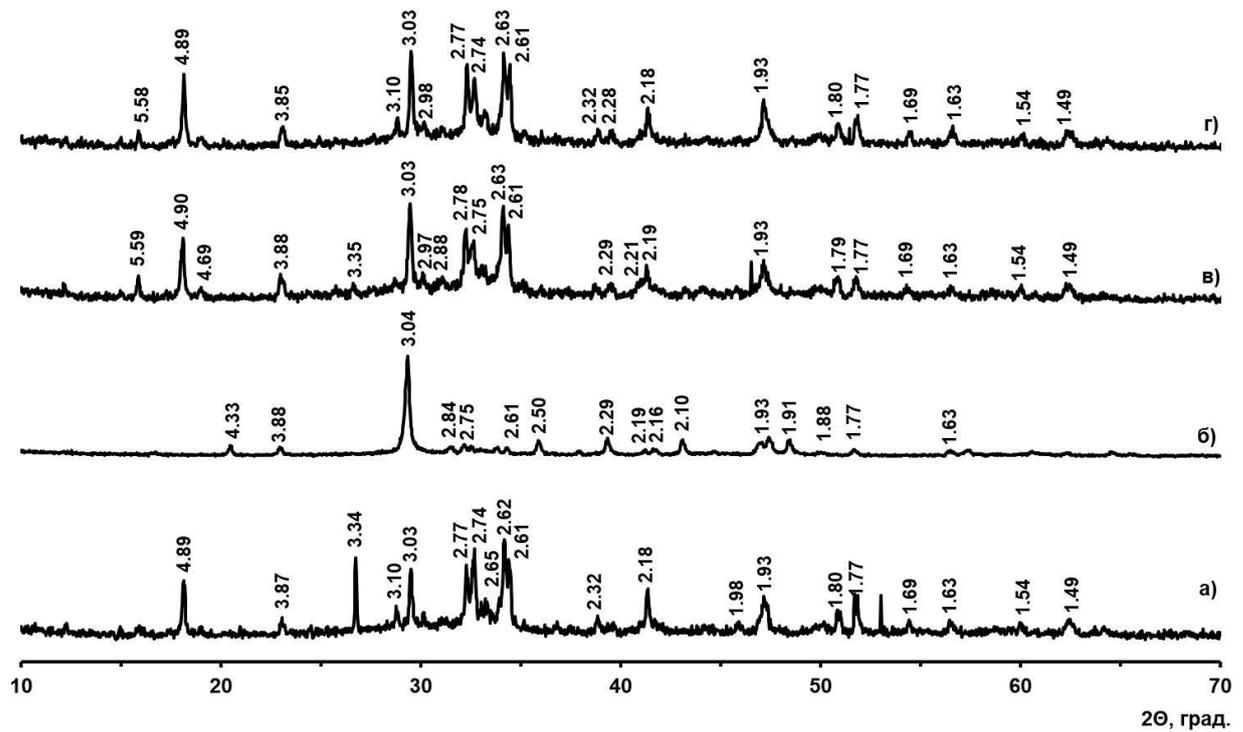


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы модифицированных цементных систем (продолжительность твердения 28 суток). Обозначено: а) Ц – В – СП (В/Ц = 0,25); б) Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0,24); в) Ц – В – СП – МКЛ (В/Ц = 0,25); г) Ц – В – СП – ЖС (В/Ц = 0,23) [174, 176]

$x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.06, 2.80, 2.65, 2.14, 2.06$); $(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.05, 2.93, 2.31, 1.67, 1.62$); $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.24, 3.01, 2.78, 2.50, 1.89$); $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($d = 2.92, 2.75, 1.93, 1.86, 1.75$); $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($d = 2.99, 2.77, 2.67, 2.25, 1.61$); $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.77, 2.86, 2.46, 2.31, 1.65$); $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 4.93, 3.11, 2.63, 1.93, 1.79, 1.49$); $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d = 2.75, 2.61, 2.18, 1.76, 1.48$)

Небольшое количество фазы портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) фиксируется во всех исследуемых системах, кроме системы Ц – В – КНД. Это связано с тем, что в отличие от метакеолина и жидкого натриевого стекла, частицы SiO_2 в составе КНД являются наноразмерными, т.е. обладают большой удельной поверхностью, что определяет их высокую пуццолановую активность.

Таблица 3.3 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований модифицированных цементных систем [174, 176]

№ п/п	Система	C ₂ , %	Фазовый состав / морфология гидратных новообразований
1	Ц – В – СП (В/Ц = 0,25)	73	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ / аморфно-кристаллические пластинки; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / волокна, пучки волокон; $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / волокна, пучки волокон; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / пластинчато-призматические кристаллы; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
2	Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0,24)	93	$(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ / аморфно-кристаллические пластинки; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / волокна, пучки волокон; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / игольчатые кристаллы; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
3	Ц – В – СП – МКЛ (В/Ц = 0,25)	77	$(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ / аморфно-кристаллические пластинки; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ / прямоугольные удлиненные кристаллы или гексагональные пластинки; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / игольчатые кристаллы; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / волокна, пучки волокон; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / пластинчато-призматические кристаллы; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
4	Ц – В – СП – ЖС (В/Ц = 0,23)	75	$(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ / аморфно-кристаллические пластинки; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / волокна, пучки волокон; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / волокна, пучки волокон; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / игольчатые кристаллы; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / пластинчато-призматические кристаллы; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Результаты рентгенодифрактометрических исследований коррелируют с данными СЭМ (рис. 3.6). Для эталонной системы Ц – В – СП характерно формирование неоднородной аморфно-кристаллической структуры с большим количеством пор и пустот (рис. 3.6 а). Стоит отметить, что в системах с КНД и натриевым жидким стеклом можно наблюдать некоторое количество аморфно-кристаллической фазы, однако для всех систем с добавками (рис. 3.6 б, в, г) характерно формирование более плотной, упорядоченной кристаллической структуры, сформированной кристаллитами различной морфологии с более мелким размером зерна и большим количеством контактов срастания и прорастания.

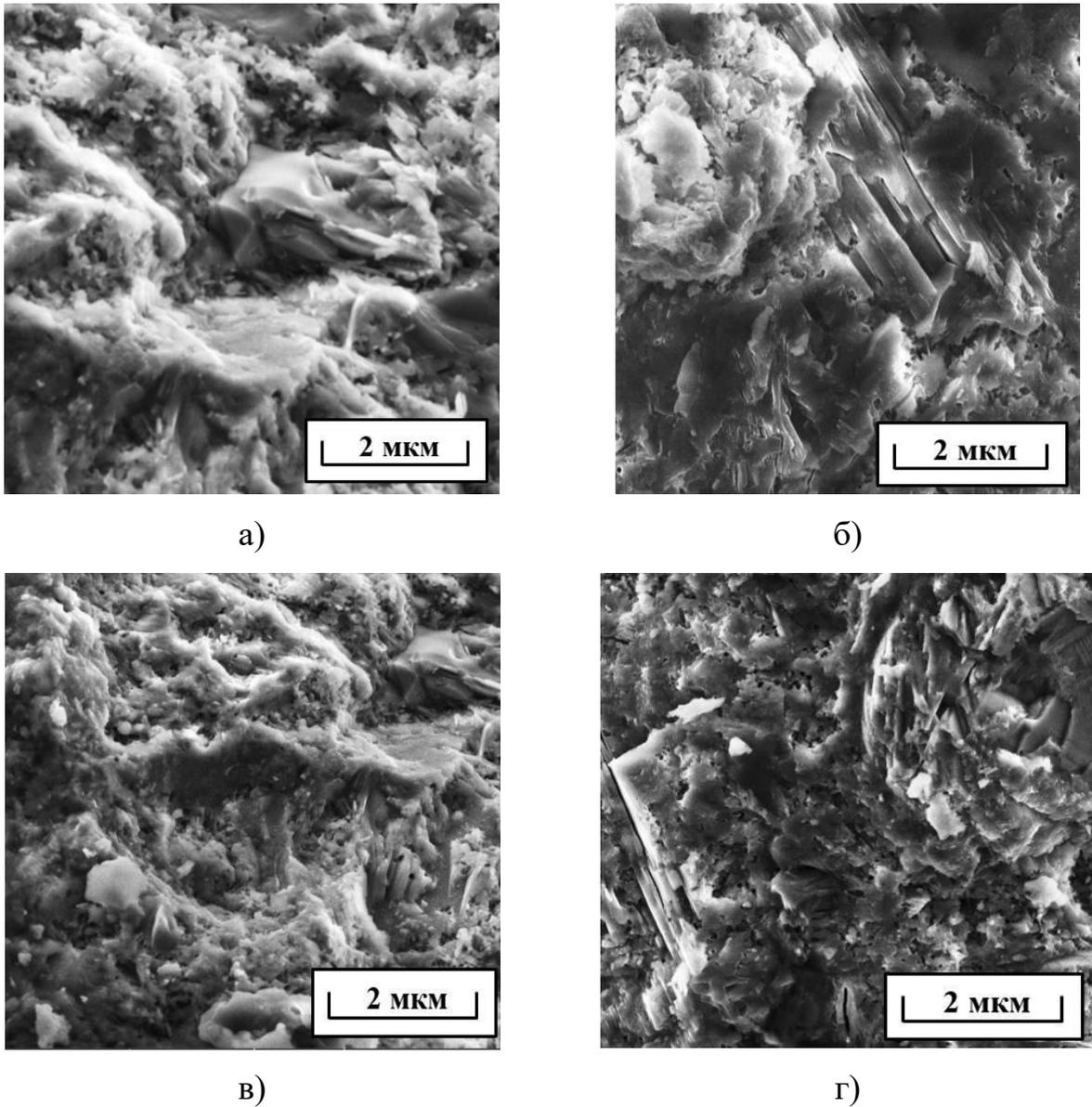


Рисунок 3.6 – Микрофотографии модифицированных цементных систем (данные СЭМ, продолжительность твердения 28 суток): а) Ц – В – СП ($V/C = 0,25$); б) Ц – В – СП – КНД ($V/C = 0,24$); в) Ц – В – СП – МКЛ ($V/C = 0,25$); г) Ц – В – СП – ЖС ($V/C = 0,23$) [174]

3.3 Физико-механические свойства цементного камня, модифицированного комплексными кремнеземсодержащими микро- и нанодобавками

Результаты физико-механических испытаний модифицированного цементного камня на прочность представлены на рисунке 3.7.

Испытания исследуемых систем на прочность позволили установить,

что в наномодифицированной цементной системе уже в 1 сутки твердения предел прочности при сжатии составляет 65 МПа, характерная для 28 суток твердения эталонной системы Ц – В – СП. В системах с добавками метакаолина и натриевого жидкого стекла близкие значения $R_{сж.}$ (65 и 62 МПа соответственно) достигаются к 3 суткам твердения.

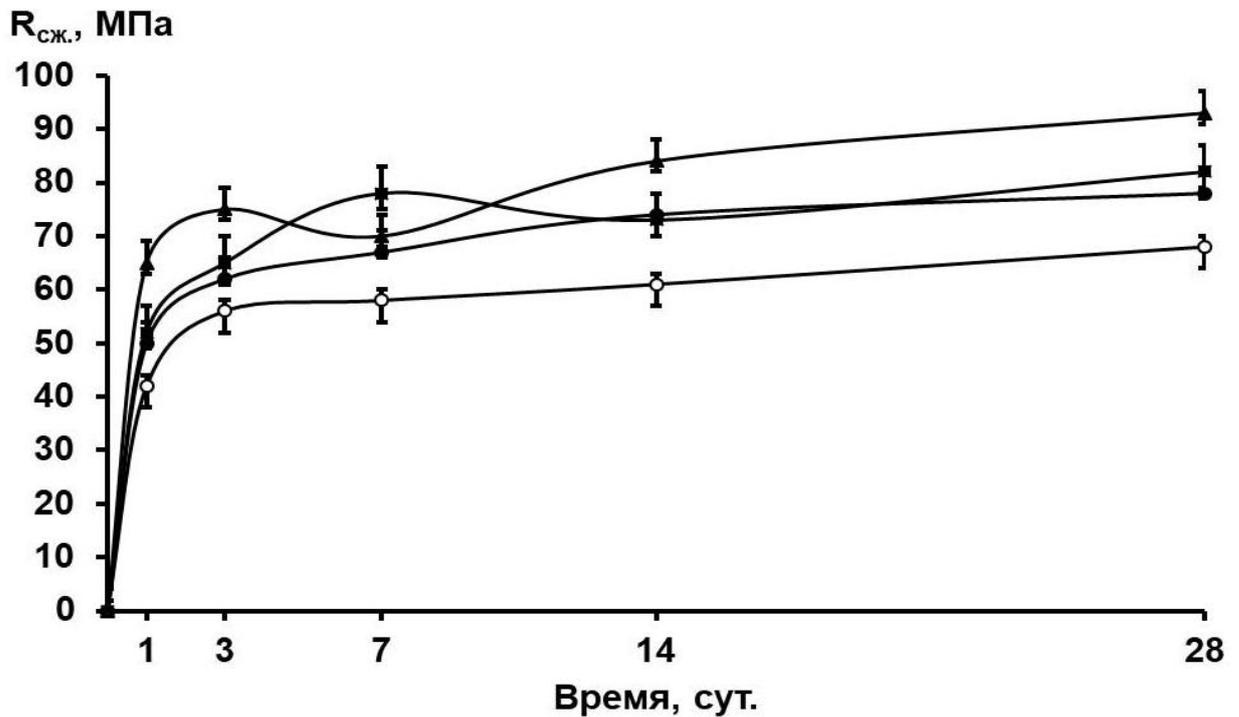


Рисунок 3.7 – Кинетические кривые набора прочности модифицированных цементных систем. Обозначено: ○ – Ц – В – СП (В/Ц = 0,25); ▲ Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0,24); ■ – Ц – В – СП – МКЛ (В/Ц = 0,25); ● – Ц – В – СП – ЖС (В/Ц = 0,23) [101, 174]

К 28 суткам твердения значения предела прочности при сжатии для модифицированных цементных систем лежат в диапазоне 74 – 93 МПа, что в 1,1 – 1,4 раза больше, чем в эталонной системе Ц – В – СП. При этом наибольшее значение (93 МПа) характерно для системы с КНД. Стоит отметить, что для систем Ц – В – СП и Ц – В – СП – ЖС характерен плавный набор прочности на протяжении всего времени твердения. В системах Ц – В – СП – КНД и Ц – В – СП – МКЛ наблюдается небольшое падение прочности на 7 и

14 сутки твердения для каждой из систем соответственно, что вероятно связано с перекристаллизацией фаз первичных гидросиликатов кальция.

Таким образом, используемые комплексные микро-, ультра- и нанодобавки, содержащие частицы SiO_2 оказывают положительное влияние на процессы схватывания цементного теста, а также на структурообразование, гидратацию и набор прочности цементного камня. Их комплексное действие на цементную систему можно проследить на каждом масштабном уровне.

Воздействие КНД ($d = 5 - 10$ нм) на цементную систему начинается на стадии зарождения фазы и проявляется опосредованно на последующей стадии роста частиц. Таким образом, эффект от введения КНД проявляется на нано- и ультрамикроуровнях. Это обусловлено тем, что наноразмерные частицы SiO_2 , входящие в состав КНД, ввиду своих размеров обладают высокими значениями поверхностной энергии и являются очень активными. В связи с этим, они способны выполнять каталитическую роль в процессах кристаллизации новообразований, а также принимать непосредственное участие в гетерогенных процессах фазообразования, понижая основность гидратных соединений цементного камня. Эти факторы способствуют ускорению процессов схватывания, гидратации и твердения цементной системы, а также существенному её упрочнению.

Натриевое жидкое стекло со средним размером частиц $\sim 50 - 150$ нм начинает воздействовать на цементную систему на стадии роста частиц, в связи с чем эффект от его введения проявляется на субмикро- и микроуровнях. При этом, механизм действия натриевого жидкого стекла заключается в том, что частицы данной добавки представляют собой готовые центры кристаллизации, а также участвуют в процессах формирования гидратных новообразований. Следствием этого является быстрое схватывание и последующий набор прочности цементной системы.

Частицы метакаолина имеют средний размер $1 - 2$ мкм и оказывают влияние на цементную систему твердения на стадиях агломерации частиц и самопроизвольного структурообразования (микроуровень) за счет повыше-

ния плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц и изменения структуры пористости материала. При этом, результатом микромодифицирования является ускорение сроков схватывания цементного теста, а также быстрый набор прочности цементной системой.

Влияние суперпластификатора, входящего в состав всех используемых добавок, на цементную систему твердения происходит на стадии агломерации частиц (микроуровень). Механизм действия суперпластификатора заключается в том, что адсорбируясь на поверхности зерен цементного клинкера и образующихся гидратных фаз, он способствует уменьшению их межфазной энергии и последующему диспергированию. При этом высвобождается некоторое количество иммобилизованной воды, что приводит к повышению пластичности и снижению пластической прочности цементной системы.

Таким образом, установлено, что в цементных системах с комплексными добавками полидисперсного состава происходит образование плотной структуры, сформированной низко – и высокоосновными гидросиликатами кальция различного состава. При этом, система с добавкой КНД характеризуется большим количеством низкоосновных тоберморитоподобных фаз и отсутствием фазы портландита, что обеспечивает ей высокие прочностные показатели на протяжении всего времени твердения. Причем уже в 1 сутки твердения предел прочности при сжатии наномодифицированной цементной системы составляет 65 МПа, что характерно для 28 суток твердения эталонной системы. В связи с этим, комплексная добавка КНД позволяет направленно изменять структуру цементного камня. При этом в цементной системе достигаются необходимые характеристики, отвечающие критериям ускорения процессов схватывания, гидратации и твердения; критериям пластичности и формоустойчивости; критериям повышения прочности. По этой причине, дальнейшее создание многокомпонентной полифункциональной добавки для модификации цементных композитов будет осуществляться на основе КНД.

3.4 Исследование самопроизвольного структурообразования наномодифицированных цементных систем во времени

Собственные экспериментальные исследования [101, 114, 115, 146] позволили установить, что КНД с наночастицами SiO_2 оказывает положительное влияние на формирование структуры и прочностные свойства цементного камня на ранних сроках его твердения (до 28 суток). Это подтверждается и другими авторами [41, 47, 52, 58, 177, 178].

В тоже время, получение и использование цементных композиционных материалов нового поколения определяет актуальность проблемы влияния наноразмерных частиц на их структурообразование и прочность при длительном твердении (более 1 года). Композиционные материалы на основе цемента представляют собой сложноорганизованные неоднородные системы [77], матрицей которых является цементный камень. Наличие активных наноразмерных частиц, обладающих высокой удельной поверхностью и химической активностью, в составе цементных композитов при продолжительном твердении может обуславливать как эволюцию их структуры и соответствующее увеличение прочностных характеристик, так и деградацию структуры, что может способствовать росту напряжений и деформаций, приводящих к разрушению материала.

Стоит отметить, что взаимосвязь структуры и прочностных свойств цементного камня, а также цементных композиционных материалов при длительном твердении достаточно подробно рассматриваются в работах А.А. Плугина [179], а также Н.И. Макридина [180 – 182]. В работе [179] для развития представлений о долговечности цементного камня, а также цементных композиционных материалов авторы используют коллоидно-химический подход в совокупности с основными положениями физико-химической механики дисперсных систем, теории электрогетерогенных взаимодействий при твердении цементных вяжущих. На основании взаимосвязи структурных особенностей цементного камня с его прочностными характеристиками авто-

рами предлагается количественная теория, позволяющая разработать новые представления долговременной ползучести бетона в массивных и длинномерных конструкциях, водопроницаемости бетона в безнапорных условиях.

Исследования, проведенные под руководством Н.И. Макридина [180 – 182] посвящены исследованию фазового состава и прочностных свойств цементного камня в зависимости от концентрации и способа введения суперпластификатора С-3. Авторами установлено, что в образцах с добавкой суперпластификатора, образуется больше фаз, чем в эталонной системе, причем количество этих фаз возрастает с уменьшением В/Ц-отношения. Формирование большого числа фаз вероятно связано с распадом твердых растворов, образующихся в результате гидратации. Например, после 28 суток твердения в образцах с добавкой С-3 формируется фаза $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая с течением времени распадается и после 4,5 лет твердения в модифицированном цементном камне не фиксируется. Отмечается, что при распаде твердого раствора цементного камня возможно выделение нескольких фаз, причем каждая из них может проходить через несколько метастабильных состояний. Вероятно, этим и обусловлено присутствие в модифицированном цементном камне (после 4,5 лет твердения) достаточно стабильных фаз гиллебрандита ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), ксонотлита ($6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), тоберморита ($x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$), афвиллита ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), которые обеспечивают исследуемым образцам высокие прочностные свойства (84 – 137 МПа) через десять лет после начала твердения.

Научные исследования, посвященные влиянию наноразмерных частиц на структурообразование и прочность цементных систем при их продолжительном твердении, отсутствуют.

В связи со всем вышесказанным возникает необходимость исследования влияния наночастиц на процессы структурообразования и физико-механические характеристики цементного камня при длительном твердении. В данной работе изучено влияние КНД на формирование структуры и прочностные свойства цементных систем при продолжительности их твердения

до 10 лет. Для этого были получены эталонная система Ц – В ($V/C = 0,33$) и наномодифицированная система Ц – В – СП – КНД ($V/C = 0,27$). Поскольку важным является изучение влияния наноразмерных частиц различной природы и морфологии на структурообразование и физико-механические характеристики цементных систем, то для модификации цементного камня также использовались углеродные нанотрубки (УНТ), полученные химическим осаждением из газовой фазы [156]. Таким образом, также была получена система Ц – В – УНТ ($V/C = 0,27$), для которой фазовый состав, значения степени гидратации и предела прочности при сжатии представлены в приложении В (рис. В.1, табл. В.1 – В.6).

Факторное пространство и рецептурно-технологические условия реализации данных экспериментальных исследований представлены в таблице 3.4.

Для системы Ц – В – УНТ установлено, что в ней через 28 суток от начала твердения преобладают стабильные гидратные фазы тоберморита ($x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$) и гиллебрандита ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). В тоже время в ней присутствуют метастабильные высокоосновные гидросиликаты кальция состава $3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ и $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Через 1 год от начала твердения в системе Ц – В – УНТ преобладающими являются фаза тоберморита, а также неустойчивого высокоосновного гидросиликата кальция ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Также к этому времени в ней формируются фазы низкоосновного гидросиликата кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и этtringита $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

Через 5 лет твердения структуру цементной системы с УНТ можно охарактеризовать как достаточно стабильную, поскольку на данном этапе исследований доминирующими фазами в ней являются фазы термодинамически устойчивых соединений состава $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (афвиллит). Также в системе присутствуют такие гидратные новообразования как $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (этtringит) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (портландит), а также термодинамически неустойчивая фаза состава $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3.4 – Факторное пространство исследований наномодифицированных цементных систем на стадии самопроизвольного структурообразования при длительном твердении

№ п/п	Исходные компоненты	Характеристика исходных компонентов	Обозначение системы	Варьируемые рецептурно-технологические факторы	Исследуемые характеристики	Применяемые методы идентификации (используемый прибор)
1	Цемент, вода	Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, марка М500, ГОСТГОСТ 31108-2016; техническая вода ГОСТ 23732-2011	Ц – В	В/Ц = 0,33	1. Степень гидратации, фазовый состав. 2. Микроструктура. 3. Кинетика набора прочности.	1. Рентгенодифрактометрический метод (порошковый дифрактометр ARL X'TRA). 2. Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, сканирующий электронный микроскоп Phenom XL). 3. Физико-механические испытания на прочность (универсальная испытательная система INSTRON Sates 1500HDS).
2	Цемент, вода, суперпластификатор, комплексная наноразмерная добавка	Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, марка М500, ГОСТГОСТ 31108-2016; техническая вода ГОСТ 23732-2011; суперпластификатор Sika® ViscoCreate® 20HE (на основе поликарбоксилатных эфиров); НРЧ SiO ₂ (d = 5 – 10 нм)	Ц – В – СП – КНД	1. В/Ц = 0,27; 2. Массовая доля суперпластификатора (от массы цемента) ω = 0,2 %; 3. Массовая доля НРЧ SiO ₂ (от массы цемента) ω = 0,01 %		
3	Цемент, вода, углеродные нанотрубки	Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, марка М500, ГОСТ 31108-2016; техническая вода ГОСТ 23732-2011; углеродные нанотрубки марки Nanocyl-7000 (l = 700 – 3000 нм, d = 5 – 35 нм)	Ц – В – УНТ	1. В/Ц = 0,27; 2. Массовая доля углеродных нанотрубок (от массы цемента) ω = 0,01 %		

Через 10 лет от начала твердения в системе Ц – В – УНТ преобладают стабильные фазы гиллебрандита ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), ксонолита ($6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), низкоосновного гидросиликата кальция ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) и афвиллита ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Наряду с указанными фазами фиксируется небольшое количество фаз этtringита ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) и портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Таким образом, в цементной системе, модифицированной УНТ на протяжении всего времени исследований формируются относительно устойчивая микроструктура из низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция преимущественно волокнистой и пластинчатой морфологии, что обеспечивает данной системе высокие прочностные свойства на протяжении всего времени твердения (приложение В, табл. В.2).

Таблица 3.5 – Кинетика гидратации и прочность цементных систем при продолжительности их твердения до 10 лет [183 – 185]

Продолжительность твердения	28 суток	1 год	5 лет	10 лет
<i>Система Ц – В</i>				
Степень гидратации (C_2 , %)	75	80	81	90
Предел прочности при сжатии ($R_{сж.}$, МПа)	53	68	82	90
<i>Система Ц – В – СП – КНД</i>				
Степень гидратации (C_2 , %)	93	94	95	98
Предел прочности при сжатии ($R_{сж.}$, МПа)	93	111	132	157

Результаты рентгенодифрактометрических исследований (табл. 3.5, 3.6, рис. 3.8, приложение В) позволили установить, что для системы Ц – В – СП – КНД как в начальный период, так и по прошествии 10 лет характерны высокие значения степени гидратации. Причем уже к 28 суткам твердения в данной системе достигается значение C_2 равное 93 %. Аналогичное значение в эталонной системе Ц – В фиксируется только после 10 лет твердения.

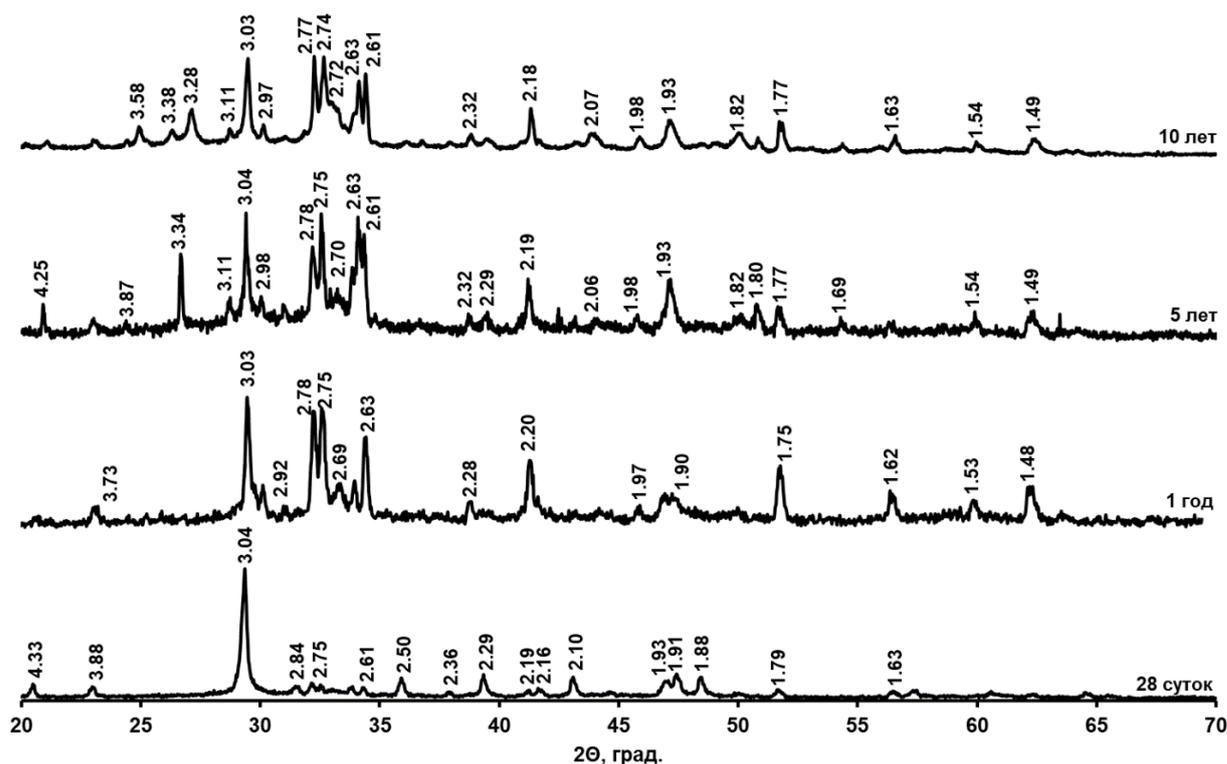


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы цементной системы
«Ц – В – СП – КНД» [183 – 185]

$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.06, 2.80, 2.65, 2.14, 2.06$); $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.24, 3.01, 2.78, 2.50, 1.89$);
 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 2.92, 2.75, 1.93, 1.86, 1.75$); $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.33, 3.04, 2.92, 1.88, 1.77$);
 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.90, 2.69, 2.23, 1.93, 1.66$); $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.27, 3.65, 3.07, 2.65, 1.84$);
 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.05, 2.74, 2.31, 2.21, 1.92$); $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.36, 2.65, 2.29, 2.06, 1.81$);
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 3.11, 2.63, 1.93, 1.79, 1.49$); $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.90, 3.02, 2.79, 1.62, 1.54$)

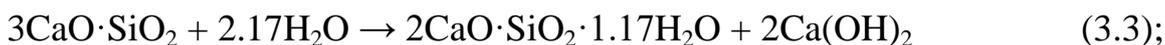
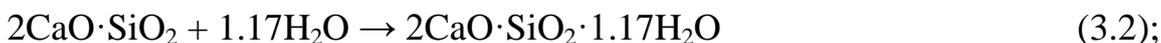
После 28 суток твердения как в эталонной, так и в наномодифицированной системе твердения фиксируются устойчивые фазы гиллебрандита ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), представляющего собой волокна, а также тоберморита, в виде аморфно-кристаллическая фазы состава $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

Формирование таких гидратных новообразований термодинамически выгодно и происходит согласно реакциям [186]:

1) тоберморит



2) гиллебрандит:



В системе Ц – В также фиксируется фаза низкоосновного гидросиликата кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, представляющего собой тонкие игольчатые кристаллы, а в системе Ц – В – СП – КНД присутствует фаза высокоосновного гидросиликата кальция $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ волокнистой морфологии.

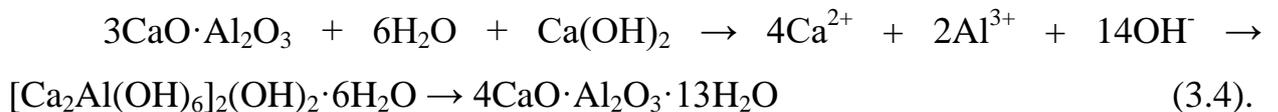
Таблица 3.6 – Фазовый состав и морфология гидратных новообразований цементных систем при продолжительности их твердения до 10 лет [183 – 185]

Химический состав / морфология фаз	
Система Ц – В (В/Ц = 0,33)	Система Ц – КНД (В/Ц = 0,27)
<i>28 суток</i>	
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / иглы, волокна; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / волокнистые или пластинчатые кристаллы; $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ / аморфно-кристаллические пластинки, иглы и волокна неправильной формы;	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ / аморфно-кристаллические пластинки, иглы и волокна неправильной формы; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / волокнистые или пластинчатые кристаллы; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / иглы;
<i>1 год</i>	
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / иглы, волокна; $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ / аморфно-кристаллические пластинки, иглы и волокна неправильной формы; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / волокнистые или пластинчатые кристаллы; $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / иглы, волокна	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ / аморфно-кристаллические пластинки, иглы и волокна неправильной формы; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / иглы, волокна; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / волокнистые или пластинчатые кристаллы; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / иглы; $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ / прямоугольные удлиненные кристаллы, гексагональные пластинки
<i>5 лет</i>	
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / иглы, волокна; $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / волокнистые агрегаты; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / волокнистые или пластинчатые кристаллы; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / иглы; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / пластинчато-призматические кристаллы;	$6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / волокнистые агрегаты; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / волокнистые или пластинчатые кристаллы; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / иглы, волокна; $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / слабозакристаллизованные округлые частицы или пластинки; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / длинные игольчатые кристаллы, короткие призмы
<i>10 лет</i>	
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / иглы, волокна; $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / волокнистые агрегаты; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / волокнистые или пластинчатые кристаллы; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / пластинчато-призматические кристаллы;	$6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / волокнистые агрегаты; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / волокнистые или пластинчатые кристаллы; $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / слабозакристаллизованные округлые частицы или пластинки; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / иглы; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / длинные игольчатые кристаллы, короткие призмы; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / пластинчато-призматические кристаллы

Таким образом, после 28 суток твердения в обеих системах происходит формирование стабильных гидросиликатов кальция различной основности, которые за счет своих морфологических особенностей способны к формированию достаточно плотной структуры.

После 1 года твердения в обеих цементных системах преобладающими являются тоберморитоподобная фаза $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, гиллебрандит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также низкоосновный гидросиликат кальция состава $m\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,8 - 1,5$, $n = 0,5 - 2,0$).

В системе Ц – В – СП – КНД дополнительно фиксируются фаза высокоосновного гидросиликата кальция $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который является неустойчивым с термодинамической точки зрения и с течением времени будет переходить в более устойчивую гидратную форму. Кроме того, в данной системе фиксируется фаза четырехкальциевого алюмината ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$), формирование которого происходит в результате гидролиза трехкальциевого алюмината и последующей конденсации продуктов гидролиза:



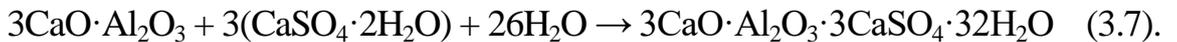
Стоит отметить, что данное соединение является достаточно устойчивым [186].

Из вышесказанного следует, что через один год твердения в наномодифицированной цементной системе формируется относительно устойчивая структура, образованная кристаллитами различной морфологии с мелким размером зерна и большим количеством контактов срастания и прорастания.

После 5 лет твердения в обеих системах преобладающими являются устойчивые фазы ксонотлита ($6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гиллебрандита ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). При этом, формирование ксонотлита происходит в соответствии с реакциями гидратации белита и алита:



Также в обеих цементных системах присутствует фаза низкоосновного гидросиликата кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В системе Ц – В – СП – КНД также присутствует небольшое количество фазы этtringита $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, формирование которого возможно согласно реакции:



В тоже время, в эталонной системе присутствует фаза высокоосновного гидросиликата кальция $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая как было отмечено выше не является стабильной, а также малопрочная фаза портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). В наномодифицированной системе Ц – В – СП – КНД дополнительно присутствует термодинамически устойчивая фаза афвиллита, образование которой происходит при гидратации алита [186]:



После пяти лет твердения структура наномодифицированной системы является более стабильной и прочной, чем у эталонной системы. Это обусловлено отсутствием в системе Ц – В – СП – КНД метастабильных гидросиликатных и гидроалюминатных фаз, способных к переходу в другие, более устойчивые фазы, а также отсутствием кристаллов портландита, которые, являясь малопрочными и достаточно крупными, могут приводить к накоплению и росту дефектов в структуре, что в итоге приведет к снижению прочностных характеристик цементного камня.

После 10 лет твердения как в эталонной, так и в наномодифицированной системах фиксируются фазы гиллебрандита, ксонотлита, низкоосновного гидросиликата кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также этtringита и портландита, содержание которого в наномодифицированной цементной системе незначительно. Помимо указанных фаз в системе Ц – В – СП – КНД также присутствует фаза афвиллита.

Данные рентгенодифрактометрических измерений согласуются с результатами СЭМ, а также прочностными показателями (рис. 3.9).

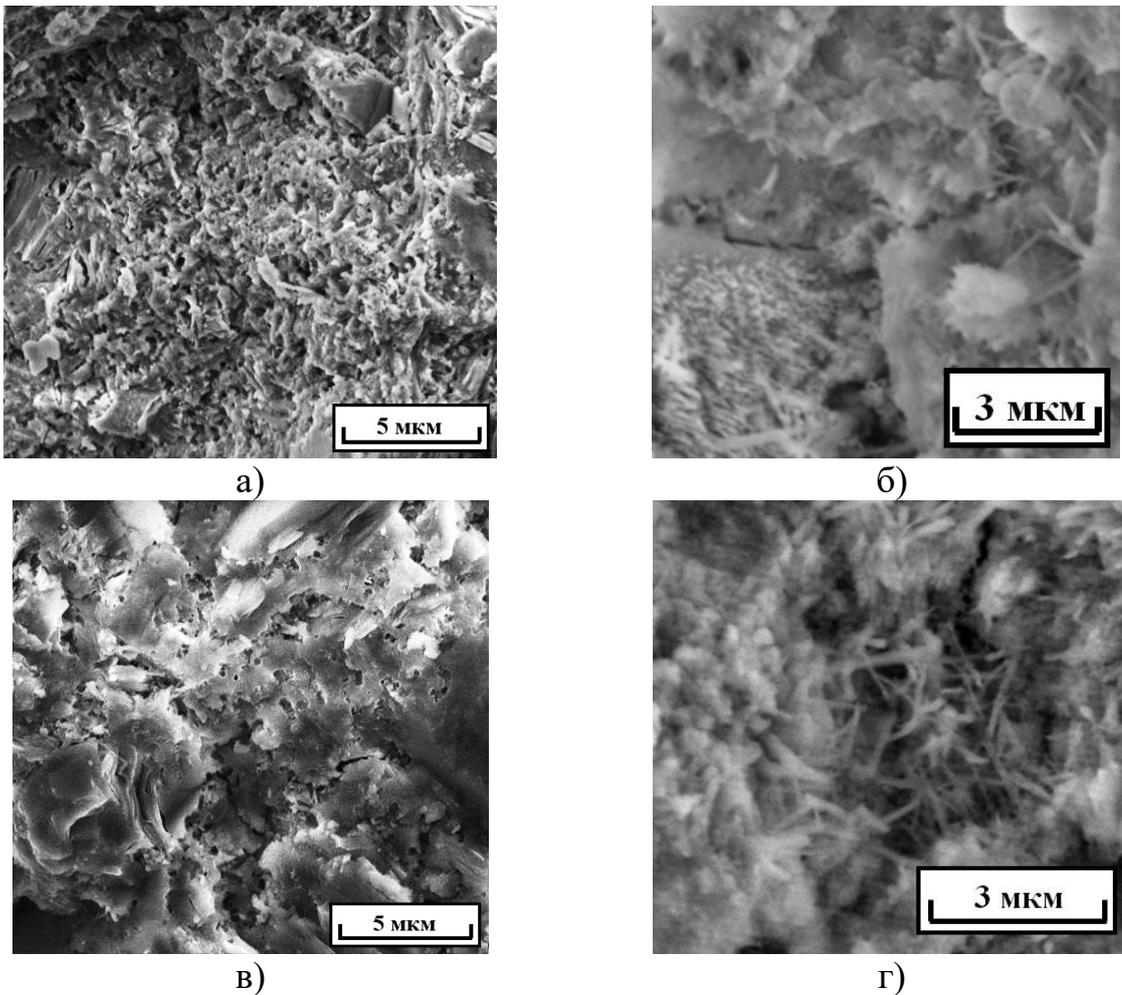


Рисунок 3.9 – Микрофотографии исследуемых цементных систем (данные СЭМ). Обозначено: а, б – Ц – В ($V/C = 0,33$); в, г – Ц – В – СП – КНД ($V/C = 0,27$), (а, в – продолжительность твердения 28 суток, б, г – продолжительность твердения 10 лет)

В наномодифицированной цементной системе происходит формирование высокоосновных гидросиликатов кальция преимущественно волокнистой и игольчатой морфологии, а также низкоосновных гидросиликатов кальция, представляющих собой слабо закристаллизованный гель. В результате этого формируется плотная аморфно-кристаллическая структура с мелким размером зерен кристаллитов, которые образуют между собой большое количество контактов срастания и прорастания, что позволяет системе Ц – В – СП – КНД достичь высоких показателей предела прочности при сжатии как на ранних, так и на продолжительных сроках твердения. Так, в системе Ц – В – СП –

КНД уже к 28 суткам значения $R_{сж}$ составляют 93 МПа. В эталонной системе Ц – В подобные показатели степени гидратации и предела прочности при сжатии достигаются только после 10 лет твердения.

Таким образом, установлено, что добавка КНД может быть эффективна при модифицировании структуры цементных систем твердения, так как способствуют образованию термодинамически устойчивых гидратных новообразований, преимущественно пластинчатой морфологии, с большим числом контактов срастания и прорастания между собой и другими гидратными новообразованиями, что приводит к увеличению прочностных характеристик цементного камня (табл. 3.5).

Выводы по главе 3

1. Исследовано влияние кремнеземсодержащих добавок полидисперсного состава (метакаолина, натриевого жидкого стекла, КНД) в комплексе с суперпластификатором на процессы схватывания, реологические характеристики, процессы гидратации, структурообразования и набора прочности цементных систем твердения.

2. Установлено, что КНД является наиболее перспективным модификатором структуры цементного камня поскольку позволяет получить цементные смеси, обладающие требуемым временем начала схватывания (210 мин), показателями пластичности ($K_i(I) = 1,42$ кПа) и формоустойчивости ($\sigma_0 = 1,64$ кПа, $\Delta_{пл} = 0,13$ мм/мм). Фазовый состав наномодифицированной системы твердения характеризуется значительным содержанием низкоосновных гидросиликатов кальция и отсутствием фазы портландита. При этом, формируется более однородная, плотная мелкозернистая структура, обеспечивающая высокие прочностные показатели данной системе (65 МПа и 93 МПа в 1 и 28 сутки твердения соответственно).

3. Исследовано влияние КНД на структурообразование и прочностные свойства цементных систем при продолжительности до 10 лет. Установлено, что на продолжительных сроках твердения наномодифицированный цементный камень характеризуется большим числом термодинамически устойчивых гидратных фаз низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция различного состава, которые формируют плотную стабильную структуру, обеспечивающую его высокие прочностные свойства. При этом, по сравнению с эталонной системой наномодифицированная цементная система обладает наибольшей прочностью на сжатие как в 28 сутки твердения (93 МПа), так и при продолжительности твердения 10 лет (157 МПа).

4 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ SiO₂ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ 3D-ПЕЧАТИ

В предыдущей главе установлено положительное влияние КНД, содержащей наночастицы SiO₂, на процесс схватывания, показатели пластичности и формоустойчивости, а также на процессы структурообразования и набора прочности цементного камня. Полученные результаты позволяют предположить, что данный модификатор будет эффективен и в технологии цементных композиционных материалов для строительной 3D-печати.

Стоит отметить, что указанные цементные композиты нередко используются при строительстве уникальных высотных зданий и сооружений. Кроме того, на их основе возможно создание цементных смесей для строительной 3D-печати. В связи с этим, такие композиционные материалы должны обладать определенным комплексом свойств – ускоренным временем начала схватывания, необходимыми показателями пластичности и формоустойчивости, высокими прочностными показателями. Для этого необходимо использовать многокомпонентные добавки, вещественный состав которых подобран так, что каждый из компонентов дополняет свойства предыдущего, а их аддитивное действие позволяет улучшать структуру композита на всех масштабных уровнях.

Таким образом, возникает необходимость исследования влияния многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наноразмерные частицы SiO₂ – суперпластификатор – полипропиленовое волокно» на процесс схватывания, реологические характеристики, процессы гидратации, структурообразования и набора прочности цементных композиционных материалов с кварцевым песком и известняковой мукой.

Для проведения экспериментальных исследований были получены системы Ц – В – СП – КНД – П, Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ, Ц – В – СП – КНД – ИМ, Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ. Для данных систем производили вари-

рование вида заполнителя (карбонатный и кварцевый песок), содержания наполнителя (известняковая мука) и заполнителя (кварцевый песок) (25; 50; 75; 100; 125; 150 % от массы цемента), дозировки суперпластификатора (0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0; 1,2 % от массы цемента), дозировки полипропиленового волокна (0,5; 1 % от массы цемента), В/Ц-отношения с целью установления их минимально необходимых количеств, обеспечивающих композиционным смесям необходимые значения пластичности и формоустойчивости.

В ходе предварительно проведенных исследований было установлено, что для получения цементных композиционных материалов концентрация заполнителя и наполнителя должна составлять 125 % и 100 % соответственно (от массы цемента); рациональная дозировка суперпластификатора 0,7 %, а полипропиленового волокна – 0,5 % (от массы цемента). При этом В/Ц-отношение в системах с кварцевым песком должно составлять 0,26, а в системах с известняковой мукой – 0,37.

Факторное пространство и рецептурно-технологические условия реализации экспериментальных исследований представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Факторное пространство и рецептурно-технологические условия экспериментальных исследований реальных цементных композитов для строительной 3D-печати

№ п/п	Исходные компоненты	Характеристика исходных компонентов	Обозначение системы	Варьируемые рецептурно-технологические факторы	Исследуемые характеристики	Применяемые методы идентификации (используемый прибор)
1	Цемент, вода, суперпластификатор, комплексная наноразмерная добавка, кварцевый песок	Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, марка М500, ГОСТ-ГОСТ 31108-2016; техническая вода ГОСТ 23732-2011; суперпластификатор Sika® ViscoCreate® T100 (на основе поликарбоксилатных эфиров); НРЧ SiO ₂ (d = 5 – 10 нм); кварцевый песок ГОСТ 8736-2014; полипропиленовое волокно SikaFiber® PPM-12 RU (l = 12 мм).	Ц – В – СП – КНД – П	1. В/Ц = 0,26; 2. Массовая доля суперпластификатора (от массы цемента) $\omega = 0,7\%$; 3. Массовая доля НРЧ SiO ₂ (от массы цемента) $\omega = 0,01\%$; 4. Массовая доля полипропиленового волокна (от массы цемента) $\omega = 0,5\%$; 5. Соотношение Ц : П = 1 : 1,25.	1. Раннее структурообразование. 2. Степень гидратации, фазовый состав. 3. Микроструктура. 4. Пластичность и формоустойчивость 5. Кинетика набора прочности.	1. Пенетрометрический метод (карманный пенетрометр марки Geopocket – S068). 2. Рентгенодифрактометрический метод (порошковый дифрактометр ARL X'TRA). 3. Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, сканирующий электронный микроскоп Phenom XL). 4. Методы сдвигающей реометрии (универсальная испытательная система INSTRON 5982). 5. Физико-механические испытания на прочность (универсальная испытательная система INSTRON Sates 1500HDS).
2	Цемент, вода, суперпластификатор, комплексная наноразмерная добавка, кварцевый песок, полипропиленовое волокно		Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ			
3	Цемент, вода, суперпластификатор, комплексная наноразмерная добавка, известняковая мука	Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, марка М500, ГОСТ-ГОСТ 31108-2016; техническая вода ГОСТ 23732-2011; суперпластификатор Sika® ViscoCreate® T100 (на основе поликарбоксилатных эфиров); НРЧ SiO ₂ (d = 5 – 10 нм); известняковая мука ГОСТ 32761-2014; полипропиленовое волокно SikaFiber® PPM-12 RU (l = 12 мм)	Ц – В – СП – КНД – ИМ	1. В/Ц = 0,37; 2. Массовая доля суперпластификатора (от массы цемента) $\omega = 0,7\%$; 3. Массовая доля НРЧ SiO ₂ (от массы цемента) $\omega = 0,01\%$; 4. Массовая доля полипропиленового волокна (от массы цемента) $\omega = 0,5\%$; 5. Соотношение Ц : ИМ = 1 : 1	6. Плотность, водопоглощение, морозостойкость, усадка.	6. Физико-климатические испытания (штангенциркуль, весы, сушильный шкаф, емкости с водой, морозильная камера, микрометр, эксикаторы).
4	Цемент, вода, суперпластификатор, комплексная наноразмерная добавка, известняковая мука, полипропиленовое волокно		Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ			

4.1 Влияние полифункциональной добавки с наночастицами SiO₂ на свойства цементных композиционных смесей для строительной 3D-печати

Процессы схватывания модифицированных композиционных смесей

Согласно полученным экспериментальным результатам (рис. 4.1) начало процесса схватывания исследуемых композиционных цементных систем изменяется от 105 до 210 минут.

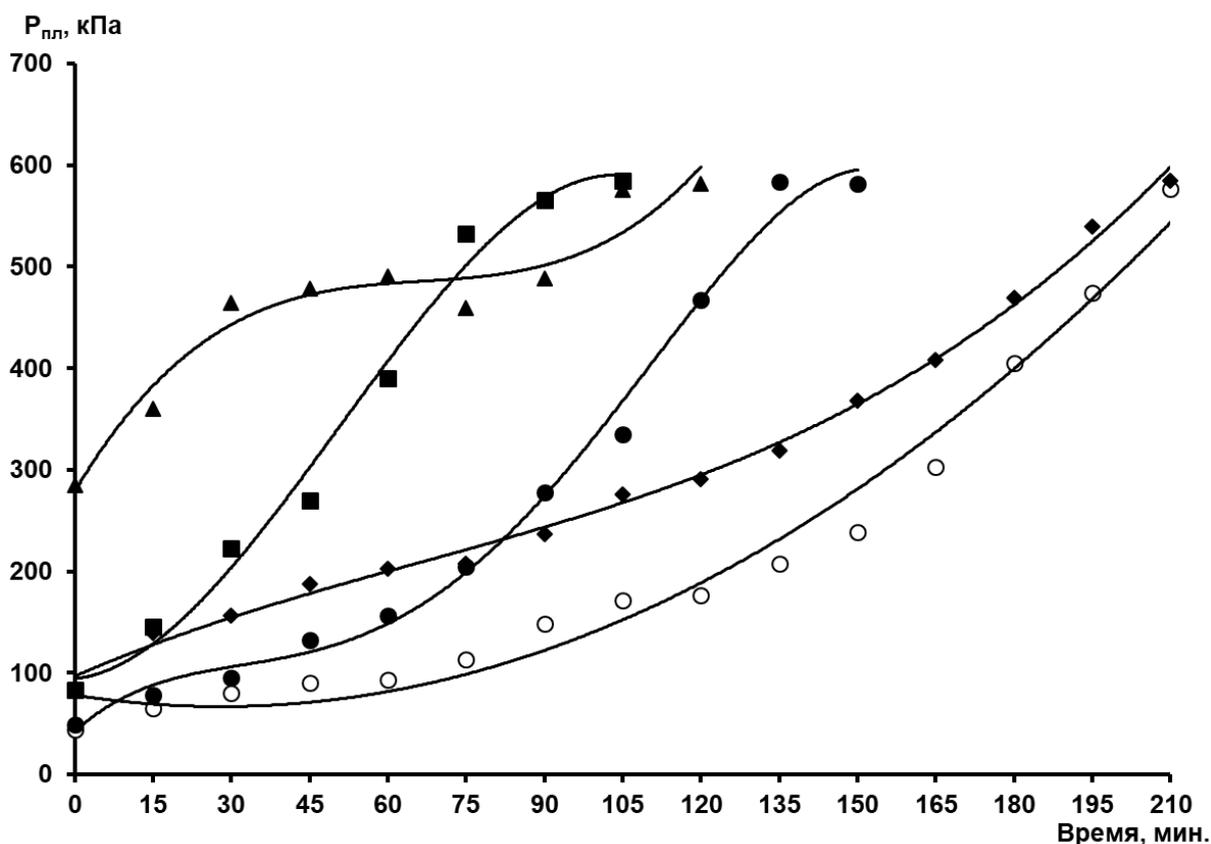


Рисунок 4.1 – Кривые зависимости пластической прочности исследуемых цементных композиционных смесей от времени. Обозначено: ○ – Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0,24); ◆ – Ц – В – СП – КНД – П (В/Ц = 0,26); ▲ – Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ (В/Ц = 0,26); ● – Ц – В – СП – КНД – ИМ (В/Ц = 0,37); ■ – Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ (В/Ц = 0,37) [187]

Наиболее быстро процессы схватывания протекают в системах Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ и Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ. Значения пластической прочно-

сти 582 – 585 кПа, соответствующие началу схватывания, в данных системах достигаются через 105 и 120 минут, соответственно. В системе Ц–В–СП–КНД–ИМ аналогичные значения $R_{пл}$ достигается через 150 минут, а в системах Ц–В–СП–КНД и Ц–В–СП–КНД–П – через 210 минут.

Влияние многокомпонентной полифункциональной добавки на процессы схватывания композиционных систем на основе цемента будет определяться совместным действием входящих в её состав компонентов. Так, суперпластификатор способствует повышению пластичности композиционных цементных систем. Механизм его действия состоит в том, что он адсорбируется на поверхности частиц цементного клинкера и уменьшает их межфазную энергию, вследствие чего происходит их диспергирование. При этом высвобождается часть иммобилизованной воды, что обеспечивает повышение пластичности смеси и, соответственно, некоторое снижение пластической прочности. В тоже время наноразмерные частицы SiO_2 , благодаря высоким значениям своей поверхностной энергии, выступают и в роли готовых центров кристаллизации, и одновременно могут принимать непосредственное химическое участие в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений. При этом, действие полипропиленового волокна совместно с влиянием наноразмерных частиц SiO_2 приводит к увеличению значений пластической прочности и ускорению процессов схватывания.

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

Пластичность и формоустойчивость модифицированных цементных композиционных материалов

На рисунке 4.2 представлены кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R .

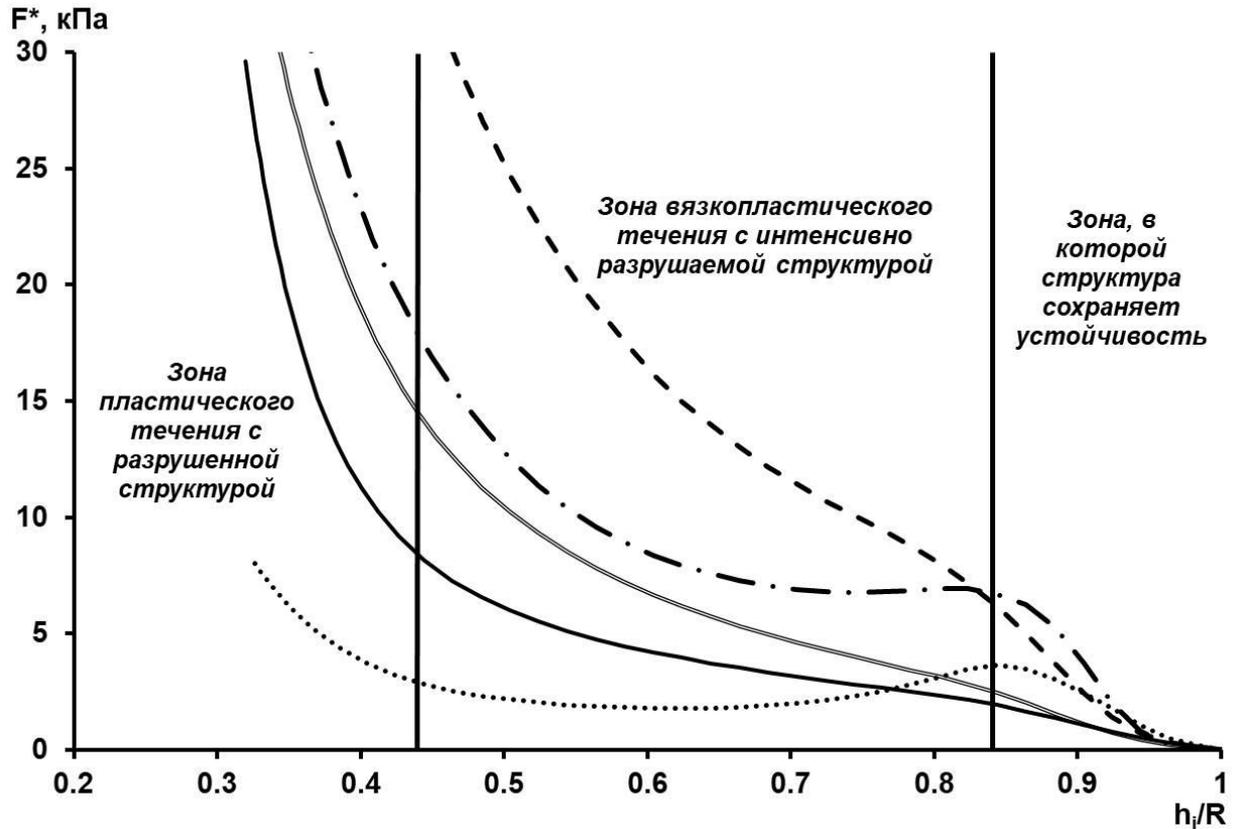


Рисунок 4.2 – Кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R . Обозначено: — - Ц – В – СП – КНД ($V/C = 0,24$); •••• - Ц – В – СП – КНД – П ($V/C = 0,26$); ---- - Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ ($V/C = 0,26$); —•—•—• - Ц – В – СП – КНД – ИМ ($V/C = 0,37$); = - Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ ($V/C = 0,37$) [187]

Для исследуемых композиционных цементных систем характерны два типа кривых. Системы Ц–В–СП–КНД–П, Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ и Ц–В–СП–КНД–ИМ имеют горизонтальный участок между двумя точками перегиба, характерный для вязкопластического течения перед разрушением структуры.

Кривые систем Ц–В–СП–КНД и Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ являются практически горизонтальными и не имеют выраженного участка пластичности.

Такое поведение кривых обусловлено следующим. Цементные композиционные смеси для строительной 3D-печати представляют собой высококонцентрированные гетерогенные дисперсные системы с ближней коагуляцией частиц. Анализ факторов, а также критериев устойчивости и прочности дисперсных систем на стадии существования коагуляционной структуры, проведенный в работе [23], позволил выделить следующие средства управления их реологическим поведением в статических и динамических условиях 3D-печати: по отношению к дисперсной фазе – ее концентрация, размер, морфология, химико-минералогический состав, а также физико-химические свойства поверхности частиц; по отношению к дисперсионной среде – ее ионный состав, вязкость, плотность.

Таким образом, введение многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 будет изменять свойства и свойства дисперсной фазы, и свойства дисперсионной среды. Наноразмерные частицы SiO_2 являются катализаторами процессов растворения и гидратации клинкерных минералов, в результате чего может повышаться ионная сила дисперсионной среды, что приведет к её деструктурированию и частичному снижению структурной прочности композиционной цементной системы. В тоже время, суперпластификатор, входящий в состав добавки, адсорбируясь на зернах вяжущего, снижает уровень свободной межфазной энергии на границе раздела фаз и уменьшает силы взаимодействия в контактах между частицами. Это способствует повышению пластичности смеси и, соответственно, некоторому снижению структурной прочности. Полипропиленовое волокно будет изменять плотность дисперсионной среды, в результате чего композиционные цементные системы будут приобретать дополнительную жесткость, что приводит к понижению их пластичности и соответствующему увеличению формоустойчивости (повышение структурной прочности и снижение относительных пластических деформаций).

Вид и дисперсность компонентов, используемых в качестве заполнителя и наполнителя, будут влиять на свойства дисперсной фазы. Применяемые в данной работе кварцевый песок и известняковая мука представляют собой вещества полифракционного состава, различающиеся по кристаллохимической природе и дисперсности, что определяет адсорбционную активность их поверхности. Кварцевый песок в силу относительно большого размера своих частиц, размещаясь между зернами цементного клинкера, создает более плотную пространственную упаковку частиц твердой фазы, что приводит к повышению жесткости цементной системы. Известняковая мука способствует снижению предела пластичности и, соответственно, агрегативной устойчивости цементных систем. Это обусловлено тем, что, во-первых, она имеет более мелкий размер частиц по сравнению с песком. Во-вторых, данные частицы обладают достаточно активной поверхностью и способны к формированию полимолекулярных слоев адсорбированной воды, что приводит к повышению пластичности цементной системы.

Анализ и обработка кривых, представленных на рисунке 4.2, позволили установить, что значение предела пластичности $K_i(I)$ (табл. 4.2) для системы с кварцевым песком по сравнению с эталонной системой повышается в 2,3 раза, а в системе с известняковой мукой уменьшается в 1,6 раза. В микроармированных композиционных цементных системах значения предела пластичности увеличиваются – в системе Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ – в 2,6 раза, а в системе Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ – в 1,1 раза.

Таблица 4.2 – Реологические характеристики цементных композиционных смесей [179]

Система	$K_i(I)$, кПа	σ_0 , кПа	$\sigma_{пл}$, кПа	$\Delta_{пл}$, мм/мм
Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0,24)	1,42	1,64	41,20	0,13
Ц – В – СП – КНД – П (В/Ц = 0,26)	3,28	1,17	57,80	0,07
Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ (В/Ц = 0,26)	3,66	5,44	26,75	0,03
Ц – В – СП – КНД – ИМ (В/Ц = 0,37)	0,90	1,43	42,48	0,14
Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ (В/Ц = 0,37)	1,54	3,04	40,75	0,07

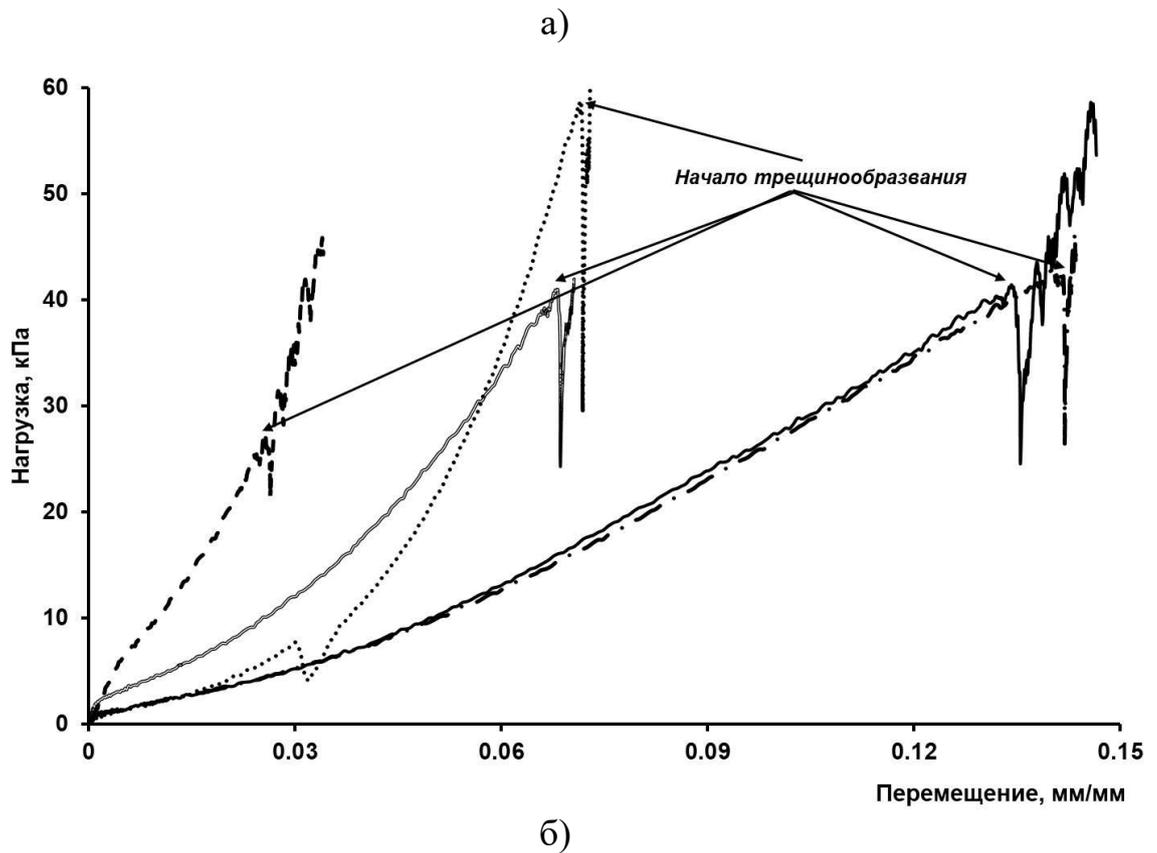
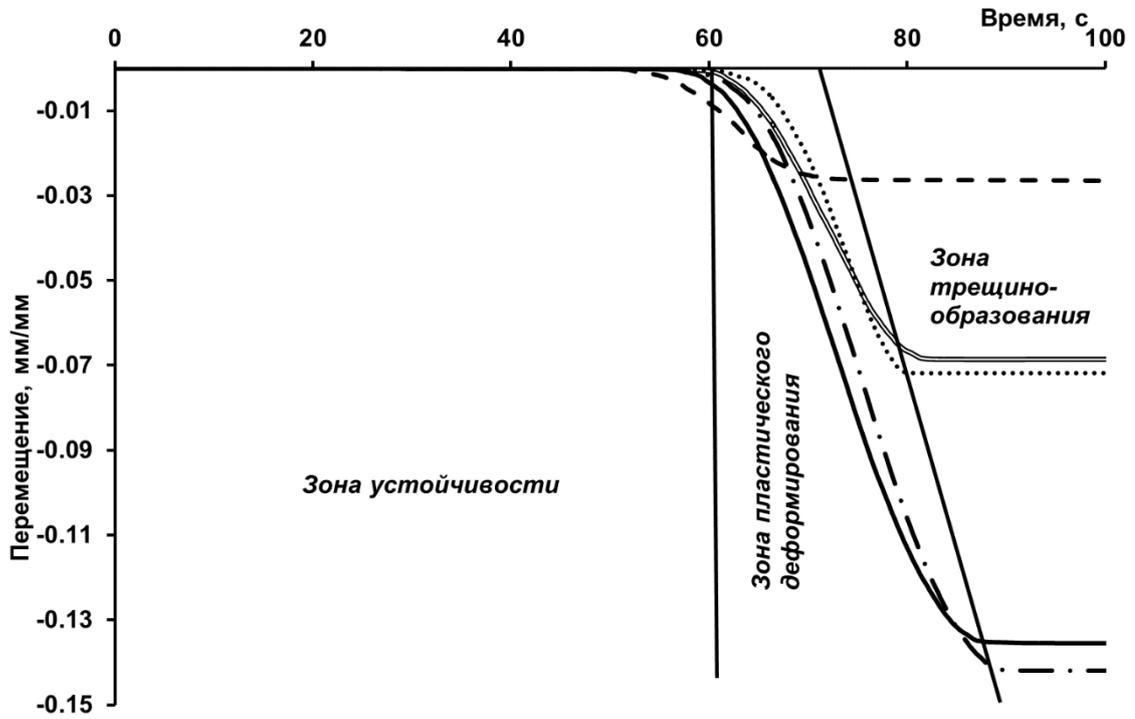


Рисунок 4.3 – Кривые зависимости а) «относительное перемещение Δ - время t »; б) «нагрузка σ – относительное перемещение Δ ». Обозначено: — - Ц – В – СП – КНД ($V/C = 0,24$); •••• - Ц – В – СП – КНД – П ($V/C = 0,26$); - - - - Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ ($V/C = 0,26$); —•—•—•— - Ц – В – СП – КНД – ИМ ($V/C = 0,37$); = - Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ ($V/C = 0,37$) [187]

В ходе экспериментальных исследований формоустойчивости исследуемых систем были получены два вида кривых – «относительное перемещение Δ – время t » (рис. 4.3 а) и «относительное перемещение – нагрузка σ » (рис. 4.3 б). Для первого вида кривых характерны три участка – «зона устойчивости», которая характеризует отсутствие деформаций при действии нагрузок; «зона пластического деформирования», которая характеризует способность системы деформироваться без разрушения, и «зона трещинообразования», в которой происходит трещинообразование перед полным разрушением структуры. На кривых «относительное перемещение – нагрузка σ » момент появления микротрещин в системах соответствует резкому падению нагрузки.

Анализ полученных результатов позволил установить, что использование многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 позволяет повысить значения структурной прочности исследуемых композиционных систем. При этом, наибольшей структурной прочностью обладают системы Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ и Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ. В данных системах значения σ_0 повышаются в 1,9 и 3,3 раза соответственно по сравнению с эталонной системой Ц – В – СП – КНД.

Таким образом, по показателям пластичности и формоустойчивости наномодифицированный цементный композит с известняковой мукой является достаточно пластичным и склонным к течению, а с кварцевым песком – более жестким. Стоит отметить, введение полипропиленового волокна позволяет повысить предел пластичности ($K_i(I)$) в 1,1 и 2,6 раза, структурную прочность (σ_0) в 2,1 и 4,6 раза и понизить относительные пластические деформации ($\Delta_{пл.}$) в 2 и 2,3 раза в системах с кварцевым песком и известняковой мукой, соответственно.

4.2 Фазовый состав и структурообразование цементных композитов для строительной 3D-печати, модифицированных полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2

По данным рентгенодифрактометрического анализа (табл. 4.3, приложение Г) после 28 суток твердения для исследованных систем характерны достаточно высокие значения степеней гидратации – от 88 до 93 %. Наибольшее значение S_T равное 93 % достигается в эталонной системе Ц – В – СП – КНД.

Для цементных композитов с кварцевым песком доминирующей фазой является кварц (SiO_2), а для систем с известняковой мукой – карбонат кальция (CaCO_3) (рис. 4.4, табл. 4.3). Основными гидратными фазами эталонной системы и систем с кварцевым песком являются низко- и высокоосновные гидросиликаты кальция состава $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Фазовый состав композиционных цементных систем с известняковой мукой представлен высоко- и низкоосновным гидросиликатами кальция ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно), а также небольшим количеством фазы гидрокарбоалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Полученные данные частично согласуются с результатами исследования [188].

Таким образом, вид заполнителя и наполнителя не влияет на степень гидратации исследуемых систем, но оказывает существенное влияние на фазовый состав продуктов гидратации. Кварцевый песок в силу своей инертности не принимает участия в реакциях гидратации и формирования новообразований цементного камня, а известняковая мука за счет относительно активной поверхности своих частиц способна частично участвовать в гетерогенных процессах фазообразования с образованием соединения $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Стоит отметить, что карбонат кальция способен вступать во взаимодействие с алюминатной составляющей портландцементного клинкера, при условии, что существует избыток ионов кальция.

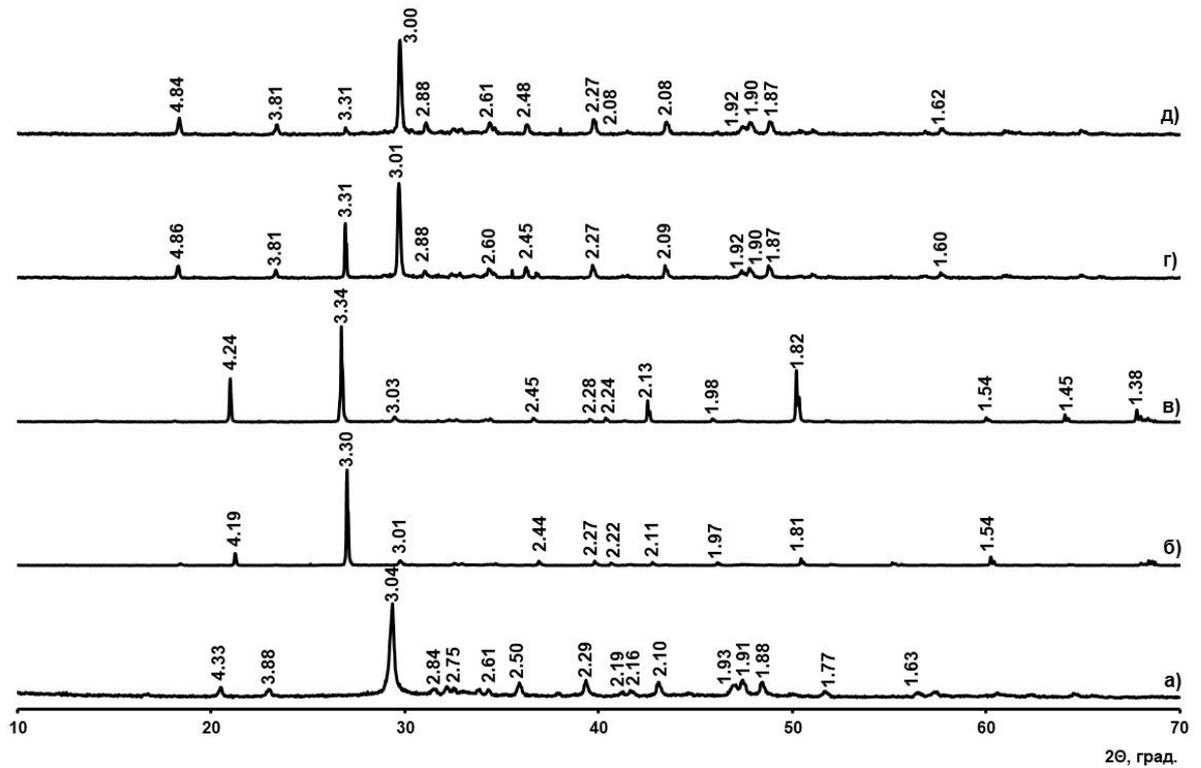


Рисунок 4.4 – Рентгенограммы исследуемых цементных композитов. Обозначено: а) Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0,24); б) Ц – В – СП – КНД – П (В/Ц = 0,26); в) Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ (В/Ц = 0,26); г) Ц – В – СП – КНД – ИМ (В/Ц = 0,37); д) Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ (В/Ц = 0,26) [187]

SiO_2 ($d = 4.25, 3.35, 2.45, 1.82, 1.38$); CaCO_3 ($d = 3.34, 3.03, 2.28, 2.07, 1.59$); $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.05, 2.93, 2.31, 1.67, 1.62$); $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.06, 2.80, 2.65, 2.14, 2.06$); $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.24, 3.01, 2.78, 2.50, 1.89$); $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 2.92, 2.75, 1.93, 1.86, 1.75$); $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.26, 3.01, 2.88, 2.47, 2.08$); $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.78, 2.85, 2.52, 2.34, 2.09$)

Стоит отметить, что во всех исследуемых системах отсутствует фаза портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Это вероятно обусловлено тем, что наноразмерные частицы SiO_2 способны к проявлению пуццоланового эффекта – благодаря своему размеру и высокой поверхностной энергии они способны связывать свободный гидроксид кальция в низко- и высокоосновные гидросиликаты кальция.

В исследуемых системах свободный $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может образовываться в двух случаях – в результате реакции гидратации алита (и в системах с кварцевым песком, и в системах с известняковой мукой), а также в результате ре-

акции образования гидрокарбоалюмината кальция (в системах с известняковой мукой). При этом происходят следующие химические превращения:

1) растворение и гидратация алита и трехкальцевого алюмината:



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

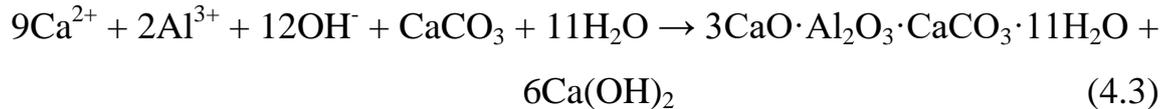


Таблица 4.3 – Фазовый состав и степень гидратации исследуемых цементных композитов (продолжительность твердения 28 суток) [187]

Система	C ₂ , %	Фазовый состав
Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0,24)	93	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O, xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O CaO·SiO ₂ ·H ₂ O, 2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O
Ц – В – СП – КНД – П (В/Ц = 0,26)	89	SiO ₂ , CaO·SiO ₂ ·H ₂ O, 2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O (CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O, xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O
Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ (В/Ц = 0,26)	90	SiO ₂ , CaO·SiO ₂ ·H ₂ O, 2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O (CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O, xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O
Ц – В – СП – КНД – ИМ (В/Ц = 0,37)	88	CaCO ₃ 3CaO·SiO ₂ ·H ₂ O, 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O CaO·SiO ₂ ·H ₂ O
Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ (В/Ц = 0,37)	88	CaCO ₃ 3CaO·SiO ₂ ·H ₂ O 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O CaO·SiO ₂ ·H ₂ O

Данные рентгенодифрактометрических исследований коррелируют с данными СЭМ (рис. 4.5).

Во всех исследуемых системах происходит формирование достаточно плотной структуры с большим числом контактов срастания и прорастания между кристаллитами. Для эталонной системы Ц–В–СП–КНД характерно формирование преимущественно аморфно-кристаллической структуры из

рыхлого тоберморитоподобного геля (рис. 4.5 а). Микроструктура композиционных цементных систем с песком и известняковой мукой (рис. 4.5 б, в) является более закристаллизованной и представлена кристаллитами игольчатой и волокнистой морфологии, которые вероятно относятся к низко- и высокоосновным гидросиликатам кальция. Кроме того, в системе Ц–В–СП–КНД–ИМ (рис. 4.5 в) также можно отметить примыкающие друг к другу пластинчатые кристаллиты, скорее всего сформированные гидрокарбоалюминатом кальция.

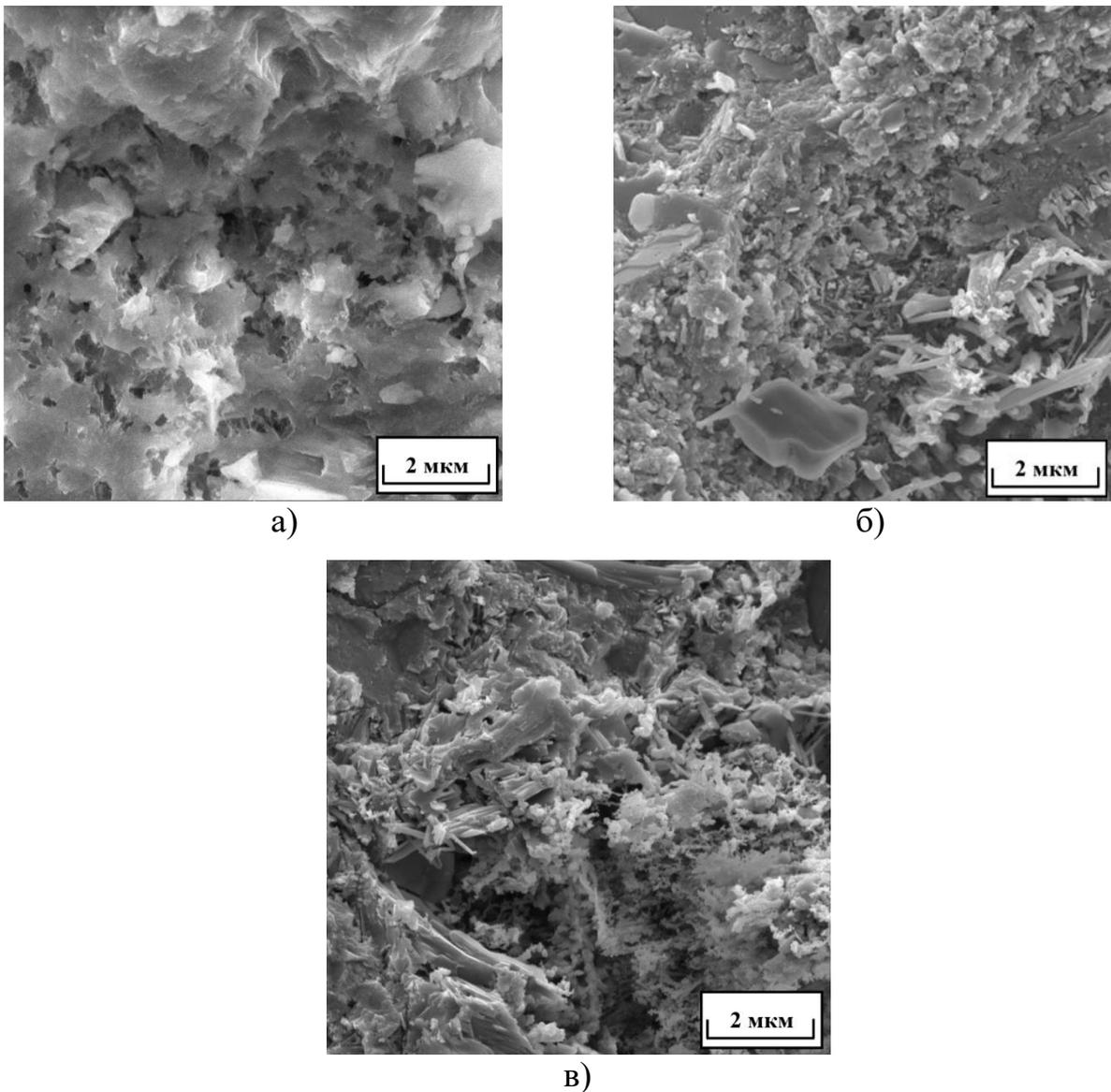


Рисунок 4.5 – Микрофотографии исследуемых цементных композитов (данные СЭМ). Обозначено: а) Ц – В – СП – КНД ($V/C = 0,24$); б) Ц – В – СП – КНД – П ($V/C = 0,26$); в) Ц – В – СП – КНД – ИМ ($V/C = 0,37$) [187]

4.3 Физико-механические свойства и физико-климатическая стойкость цементных композитов для строительной 3D-печати, модифицированных полифункциональной добавкой с наночастицами SiO₂

Физико-механические свойства цементных композитов

Физико-механические испытания полученных образцов на прочность при сжатии показали, что после 28 суток твердения все системы обладают достаточно высокими прочностными показателями – $R_{сж.}$ = 82 – 93 МПа. При этом, наибольшим показателем предела прочности при сжатии как в 1, так и в 28 сутки твердения обладает эталонная система Ц–В–СП–КНД (табл. 4.4, рис. 4.6).

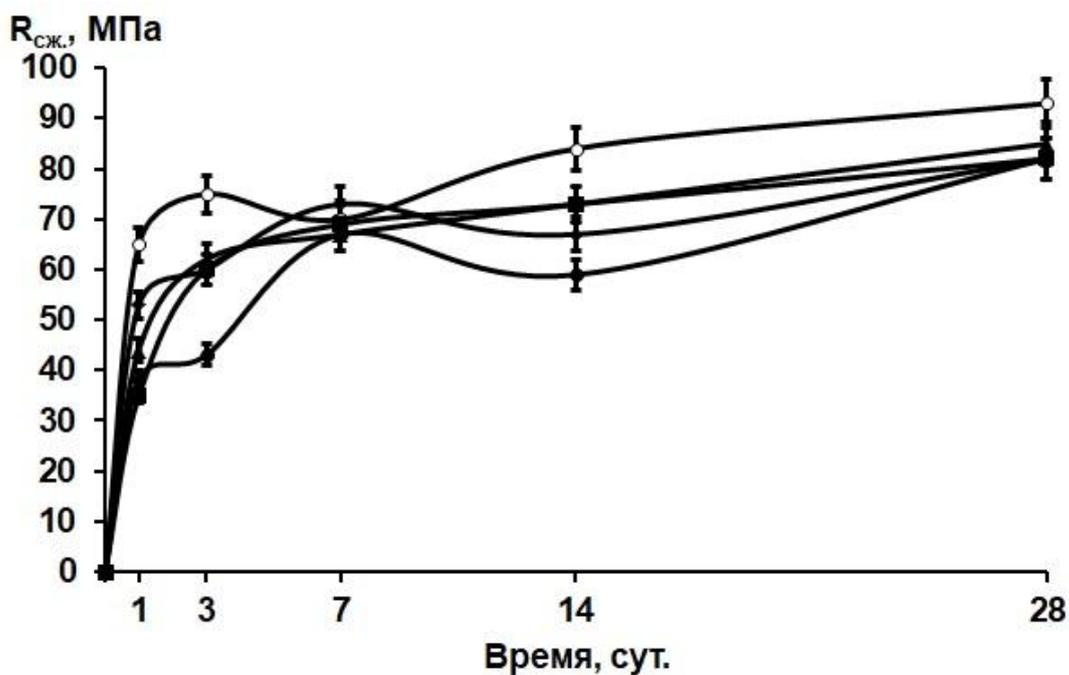


Рисунок 4.6 – Кинетические кривые набора прочности исследуемых цементных композитов. Обозначено: ○ – Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0,24); ♦ - Ц – В – СП – КНД – П (В/Ц = 0,26); ▲ – Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ (В/Ц = 0,26); ● – Ц – В – СП – КНД – ИМ (В/Ц = 0,37); ■ - Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ (В/Ц = 0,37) [187]

Таблица 4.4 – Результаты физико-механических испытаний
цементных композитов на прочность при сжатии [187]

№ п/п	Система	Время, сутки				
		1	3	7	14	28
		$R_{сж.}$, МПа				
1	Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0,24)	65	75	70	84	93
2	Ц – В – СП – КНД – П (В/Ц = 0,26)	53	60	73	67	82
3	Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ (В/Ц = 0,26)	44	62	67	73	85
4	Ц – В – СП – КНД – ИМ (В/Ц = 0,37)	38	43	67	59	82
5	Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ (В/Ц = 0,37)	35	60	69	73	82

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

Стоит отметить, что на кинетических кривых набора прочности (рис. 4.6) для некоторых систем наблюдается падение прочности. В эталонной системе Ц – В – СП – КНД оно происходит на 7 сутки твердения, а в системах Ц – В – СП – КНД – П и Ц – В – СП – КНД – ИМ – на 14 сутки твердения. Такое поведение систем вероятно связано с перекристаллизацией первичных гидратных образований. При этом в системах Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ и Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ падения прочности не наблюдается.

Физико-климатическая стойкость цементных композитов

Результаты определения показателей физико-климатической стойкости позволили установить, что плотность получаемых композиционных материалов для строительной 3D-печати составляет 2100 – 2300 кг/м³, водопоглощение 7,1 и 11,2 % для составов Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ и Ц – В – СП –

КНД – ИМ – ВЛ соответственно, марка по морозостойкости F150, усадочные деформации в эксплуатационном диапазоне обезвоживания менее 0,08 мм/м, а при полном обезвоживании – менее 1,35 мм/м.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны составы композиционных цементных смесей с заданным комплексом свойств (табл. 4.5), обладающие высокой практической значимостью, которая подтверждается наличием патента для смеси состава Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ (приложение Д).

Таблица 4.5 – Реологические свойства вязко-пластичной смеси и физико-механические свойства разработанных композиционных материалов для строительной 3D-печати

Наименование параметра	Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ (В/Ц = 0,26)	Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ (В/Ц = 0,37)
Предел текучести при сдвливании, кПа	3,7	1,5
Структурная прочность вязко-пластичной смеси, кПа	5,4	3,0
Пластическая прочность вязко-пластичной смеси, кПа	26,75	42,48
Относительная деформация слоя вязко-пластичной смеси до начала разрушения, мм/мм	0,03	0,14
Начало схватывания, мин	120	105
Прочность на сжатие композиционного материала в возрасте 24 час, МПа	44	35
Прочность на сжатие композиционного материала в возрасте 28 суток, МПа	85	82
Плотность композиционного материала, кг/м ³	2308	2128
Водопоглощение, %	7,1	11,2
Марка по морозостойкости	F150	F150
Усадка, мм/м	эксплуатационный диапазон обезвоживания	≤ 0,05
	полная	≤ 1,35
		≤ 0,08
		≤ 1,19

Полученные результаты определяют эффективность используемой многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO₂ для современных цементных композитов, а также возможность использования

разработанных композиционных составов в технологии безопасной 3D-печати.

Полифункциональная добавка с наночастицами SiO₂ как эффективный модификатор структуры цементных композитов для строительной 3D-печати

Структуру цементных композиционных материалов можно представить в виде иерархической модели, состоящей из трех уровней дисперсности – микро-, ультрамикро- и наноуровней [189].

При этом можно предположить, что состав, дисперсность и количество основных структурных составляющих (поры, кристаллиты, гелевая часть) на каждом уровне будет главным образом зависеть от состава и дозировки каждого из компонентов многокомпонентной полифункциональной добавки. В тоже время, стоит учитывать роль активных наполнителей, способных вступать в химическое взаимодействие с минералами цементного клинкера.

В данном исследовании использование многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наноразмерные частицы SiO₂ – суперпластификатор – полипропиленовое волокно» в качестве модификатора цементных композитов приводит к ускорению процессов их гидратации, схватывания и твердения, а также упрочнению и уплотнению их структуры. Такой эффект вероятно обусловлен несколькими факторами.

Во-первых, совместным действием всех компонентов добавки, и, главным образом – наноразмерными частицами SiO₂, которые, во-первых, выполняют каталитическую роль и выступают в качестве готовых центров кристаллизации, а также принимают непосредственное участие в процессах образования гидратных фаз цементного камня. Во-вторых, они увеличивают плотность упаковки системы сложения дисперсных частиц и меняют структуру пористости цементного композита. Результатом влияния наноразмерных частиц является снижение пористости и образование в структуре цементного камня большего количества пленочного геля CSH (I), который может проявлять высокие показатели прочности и непроницаемости. Таким образом, эволюционный маршрут структурообразова-

ния цементной системы твердения изменяется уже на наноразмерном уровне, что опосредованно проявляется на ультрамикро- и микроуровнях. Суперпластификатор способен оказывать влияние на структурообразование цементной системы твердения на ультрамикроуровне, а, полипропиленовое волокно – на микроуровне за счет микроармирования и дополнительного зонирования структуры композитов.

Во-вторых, использование многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 приводит к созданию в объеме системы «стенных условий», которые способствуют формированию гидратных новообразований гораздо меньшего размера по сравнению с гидратными новообразованиями немодифицированного цементного камня.

В-третьих, в системах с известняковой мукой происходит физико-химическое взаимодействие частиц CaCO_3 с продуктами гидратации цемента на микроуровне, что приводит к образованию нерастворимого соединения – гидрокарбоалюмината кальция, что способствует дополнительному упрочнению данных систем.

Таким образом, в результате аддитивного действия всех указанных факторов происходит образование плотной, упорядоченной кристаллической структуры, сформированной кристаллитами различной морфологии с более мелким размером зерна и большим количеством контактов срастания и прораствания, что обеспечивает формирование цементных композитов, обладающих заданным комплексом свойств.

Выводы по главе 4

1. Исследовано влияние многокомпонентной добавки состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно» на реологические свойства цементных композитов с кварцевым песком и известняковой мукой, а также на процессы их схватывания. Установлено, что введение многокомпонентной полифункциональной добавки в исходную сырьевую смесь способствует ускорению процессов схватывания. Так, время

начала схватывания составляет 105 и 120 для систем Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ соответственно. В исследуемых композиционных смесях достигаются значения показателей технологичности пластичности и формоустойчивости ($K_1(I) = 0,90 - 3,66$ кПа, $\sigma_0 = 1,17 - 5,44$ кПа, $\sigma_{пл} = 26,75 - 57,80$ кПа, $\Delta = 0,07 - 0,14$ мм/мм), необходимые для осуществления процесса 3D-печати без существенных дефектов.

2. Изучено влияние многокомпонентной добавки с наночастицами SiO_2 на процессы гидратации и структурообразования, а также физико-механические свойства и физико-климатическую стойкость цементных композиционных материалов. В модифицированных цементных композитах зафиксированы высокие значения степени гидратации, а также установлено, что формируется плотная структура, преимущественно, из низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция различного состава. Такая микроструктура обеспечивает исследуемым композиционным цементным системам достаточно высокие прочностные свойства на протяжении нормированного времени твердения (35 – 53 МПа в 1 сутки твердения, 82 – 85 МПа в 28 суток твердения), а также необходимые показатели физико-климатической стойкости: плотность 2100 – 2300 кг/м³, водопоглощение 7,1 и 11,2 % для составов Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ и Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ соответственно, марку по морозостойкости F150, усадочные деформации в эксплуатационном диапазоне обезвоживания менее 0,08 мм/м, а при полном обезвоживании – менее 1,35 мм/м.

3. Предложены составы наномодифицированных цементных композиционных материалов для строительной 3D-печати. Рационально подобранный компонентный состав позволяет создавать композиты с заданным комплексом свойств (ускоренное время схватывания, необходимые показатели пластичности и формоустойчивости, физико-механические свойства и показатели физико-климатической стойкости). Предложенные составы цементных композитов обладают высокой практической значимостью в технологии строительной 3D-печати, что подтверждается наличием патента для состава Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ.

5 ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ И ОЦЕНКА ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведенные теоретические исследования, полученные экспериментальные результаты и выявленные на их основании закономерности имеют практическую значимость, которая заключается в возможности осуществления прикладных разработок, направленных на оптимизацию условий технологии наномодифицирования цементных композиционных материалов.

В настоящем диссертационном исследовании в качестве конкретной прикладной задачи принимается повышение эффективности получения высокотехнологичных цементных композитов (для строительной 3D-печати). Для этого сформулированы предложения к технологическому регламенту синтеза многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 , а также к технологическому регламенту наномодифицирования цементных композиционных материалов многокомпонентными полифункциональными добавками. Кроме того, обоснованы положения изобретения «Наномодифицированный цементный композит для строительной 3D-печати» и произведена оценка технико-экономической эффективности технологии модифицирования структур цементных композиционных материалов многокомпонентной полифункциональной добавкой.

5.1 Рекомендации по получению полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 для цементных композитов

Разработана и предложена методика синтеза многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2

Результаты экспериментальных исследований позволили установить оптимальные дозировки исходных веществ для получения добавки – прекур-

соров для синтеза, суперпластификатора, полипропиленового волокна для модификации структуры цементных композитов.

Рекомендации к составу исходных веществ. Основными составляющими многокомпонентной полифункциональной добавки являются: КНД, содержащая наночастицы SiO_2 , суперпластификатор марки Sika[®] ViscoCreate[®] T100 на основе поликарбоксилатных эфиров, а также полипропиленовое волокно марки SikaFiber[®] PPM-12 RU.

Прекурсорами для синтеза КНД являются силикат натрия [157], разбавленная соляная кислота [159], вода [153].

Раствор соляной кислоты готовится из фиксаля, а раствор силиката натрия – путем растворения навески, взвешенной на аналитических весах. Концентрация обоих растворов составляет 0,1 М.

Рекомендации к организации процесса получения многокомпонентной полифункциональной добавки. Получение многокомпонентной полифункциональной добавки состоит из трех этапов: синтеза КНД, введения дополнительного количества суперпластификатора и введения полипропиленового волокна.

Предварительно золь-гель синтезом получают КНД. Для этого раствор $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ помещают в капельную воронку, под которой располагают магнитную мешалку с установленным на ней химическим стаканом, в котором находится разбавленная соляная кислота. Из капельной воронки устанавливается скорость подачи раствора силиката натрия – 30 капель/мин и методом обратного титрования при постоянном перемешивании получают золь диоксида кремния, в который параллельно по каплям вводится необходимое количество суперпластификатора для стабилизации размера наночастиц SiO_2 .

Далее в полученную КНД добавляется необходимое количество суперпластификатора, все тщательно перемешивается. Далее в полученный раствор помещается полипропиленовое волокно и также перемешивается.

Рекомендации к режимам и условиям получения. Титрование производится при температуре 20 – 25 °С, продолжительность процесса составляет 30 – 35 минут. Содержание наночастиц SiO_2 и суперпластификатора в КНД составляют

0,01 % и 0,2 % соответственно (в расчете от массы цемента). Размер частиц SiO_2 в полученной КНД составляет 5 – 10 нм, они являются агрегативно устойчивыми в течение 7 дней от момента синтеза.

Непосредственно перед получением формовочной смеси в КНД вводится дополнительный объем суперпластификатора и полученный раствор перемешивается в течение 3 минут. Далее в полученный жидкий затворитель добавляется полипропиленовое волокно в количестве 0,5 % от массы цемента. Полученная дисперсия перемешивается в течение 1 минуты.

5.2 Рекомендации по получению цементных композитов для строительной 3D-печати, модифицированных полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2

Разработаны составы цементных композиционных материалов, модифицированных многокомпонентной полифункциональной добавкой состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно». Результаты экспериментальных исследований позволили разработать рациональные составы высокотехнологичных цементных композитов, а также предложить способ их получения.

Рекомендации к составу сырьевых веществ. Исходными сырьевыми материалами для создания цементных композитов являются:

- портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н марки М500 [152];
- техническая вода [153];
- кварцевый песок с модулем крупности $M_k \leq 1,25$ [160] (в качестве мелкого заполнителя);
- известняковая мука [161] (в качестве микрозаполнителя);
- многокомпонентная полифункциональная добавка состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно».

Рекомендации к организации процесса модифицирования цементных композитов. Для получения цементных композитов полученная многоком-

понентная полифункциональная добавка, представляющая собой раствор затворения, вводится в предварительно перемешанные в смесителе сухие компоненты смеси.

Рекомендации к режимам и условиям наномодифицирования. Получение цементных композитов осуществляется путем перемешивания в лопастном смесителе сухих компонентов (цемент, песок или цемент, известняковая мука) с полученной многокомпонентной полифункциональной добавкой в течение 3 мин. При получении вязко-пластичных смесей массовые соотношения Ц : ИМ и Ц : П составляют 1 : 1 и 1 : 1.25, соответственно. Водоцементное отношение (В/Ц) в системах с песком составляет 0.26, а системах с известняковой мукой – 0.37. Твердение полученных композитов должно осуществляться при температуре не менее 15 °С.

5.3 Особенности технологии получения цементных композиционных смесей для строительной 3D-печати, модифицированных полифункциональной добавкой с наночастицами SiO₂

Основные свойства цементных композиционных смесей и готовых материалов на их основе формируются не только на этапе их приготовления, но также на последующих этапах транспортировки, укладки, уплотнения и набора прочности. Важнейшей технологической операцией при производстве цементных композиционных материалов является приготовление смеси, поскольку именно на этом этапе формируется их потенциальный уровень качества.

В настоящее время существуют технологические линии, а также широкий спектр применяемого при этом специализированного оборудования, позволяющего получать цементные композиты. Также появляются строительные 3D-принтеры, позволяющие осуществлять процесс печати требуемых изделий. В связи с этим, приготовление предложенных составов цементных композиционных материалов, а также производство из них изделий с помо-

щью технологии строительной 3D-печати не вызывает технических и технологических трудностей, за исключением блока для приготовления многокомпонентной полифункциональной добавки.

Получаемые в данной работе цементные композиты представляют собой двухфазные составы, состоящие из смеси сухих компонентов и жидкого затворителя. Технологический процесс получения композиционных смесей на основе цемента состоит из следующих этапов: 1) приемка, хранение и подготовка сырьевых материалов; 2) получение многокомпонентной полифункциональной добавки, которая представляет собой затворитель; 3) получение смеси сухих компонентов; 4) складирование затворителя и сухой смеси (рис. 5.1).

Сырьевые компоненты для получения цементных композитов поступают от поставщиков различными видами транспорта и складированы. Вяжущее (портландцемент) и наполнитель (известняковая мука) хранятся в специальных бункерах, снабженных впускными и выпускными затворами, а также весовыми дозаторами. Заполнитель (кварцевый песок) хранится в крытых складах и перед применением проходит специальную подготовку (рассев и сушка). Подготовленный наполнитель складирован в специальный бункер, оснащенный впускным и выпускным отверстиями, а также весовым дозатором. Суперпластификатор и полипропиленовое волокно размещаются на поддонах и хранятся на складе. Химические реактивы для получения КНД (силикат натрия, соляная кислота) поступают в специальных герметичных емкостях и хранятся на складе в специально оборудованном месте, оснащенном вентиляцией и исключающем попадание влаги.

Непосредственно перед получением многокомпонентной добавки с наночастицами SiO_2 необходимые компоненты подаются в специальные бункеры с дозаторами.

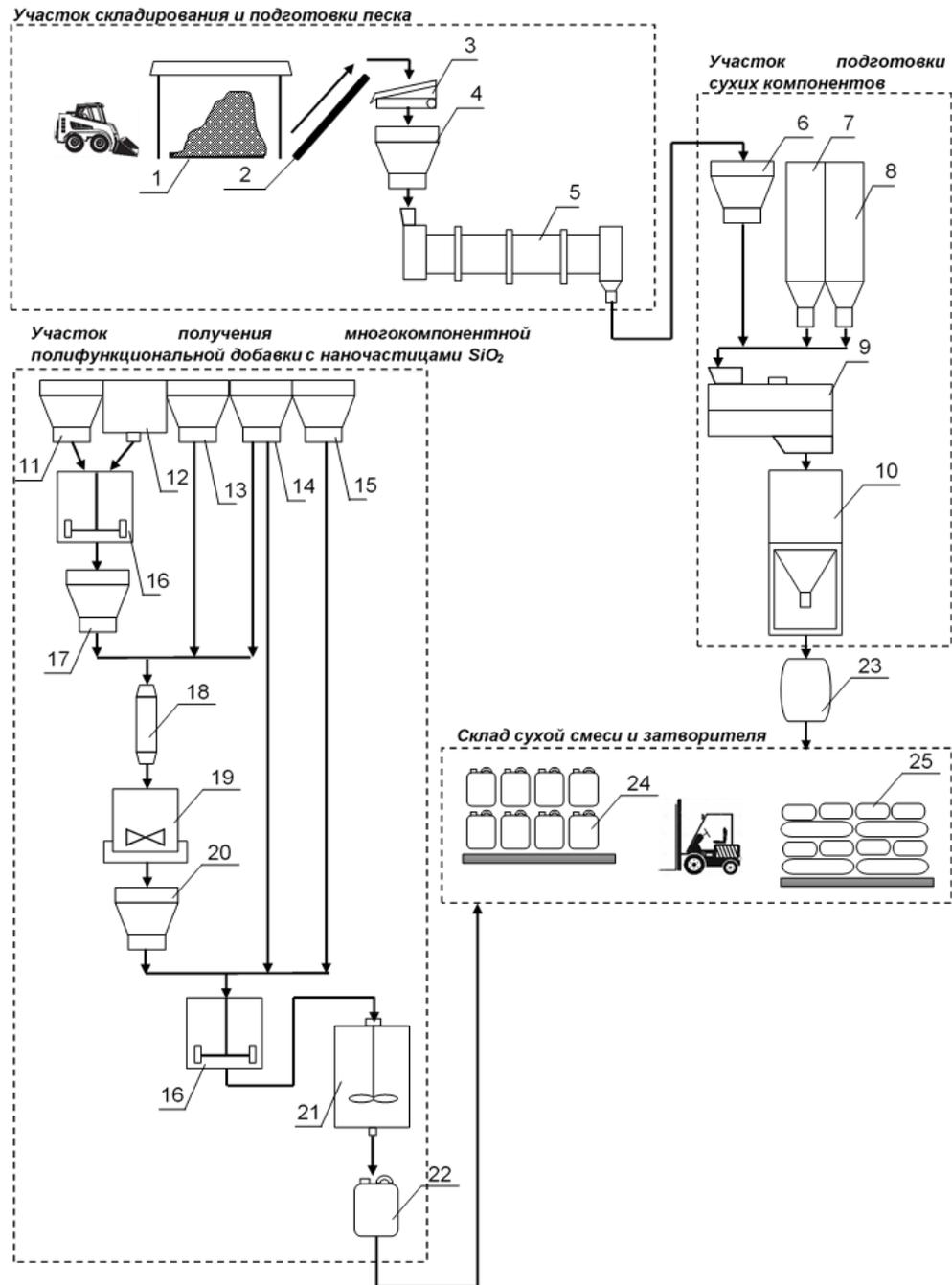


Рисунок 5.1 – Принципиальная схема получения двухфазных составов для цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати

Обозначено: 1 – склад песка; 2 – элеватор; 3 – вибросито; 4 – бункер песка естественной влажности с питателем; 5 – сушильный барабан; 6 – бункер высушенного песка с весовым дозатором; 7 – силос цемента с весовым дозатором; 8 – силос известняковой муки с весовым дозатором; 9 – смеситель сухих компонентов; 10 – бункер сухих компонентов; 11 – бункер силиката натрия; 12 – бак с водой; 13 – бункер соляной кислоты с дозатором; 14 – бункер суперпластификатора с дозатором; 15 – бункер волокна с весовым дозатором; 16 – турбинная мешалка; 17 – бункер раствора силиката натрия; 18 – капельный дозатор; 19 – магнитная мешалка; 20 – бункер КНД; 21 – резервуар с мешалкой для многокомпонентной полифункциональной добавки; 22 – резервуар с добавкой; 23 – мешок с сухой смесью; 24 – склад полученной добавки; 25 – склад сухой смеси.

Вязущее и минеральные компоненты дозируются и поступают в смесительное устройство, где перемешиваются до однородного состояния в течение 1 минуты. Полученная смесь сухих компонентов поступает в специальный бункер, из которого она дозируется в специальную тару, упаковывается и поступает на склад для хранения.

Компоненты для синтеза добавки дозируются и подаются в специальный узел технологической линии, где происходит получение многокомпонентной полифункциональной добавки. Для этого вначале получают КНД с наночастицами SiO_2 , в которую постепенно вводится необходимое дополнительное количество суперпластификатора, а затем – полипропиленовое волокно. Полученная дисперсия многокомпонентной полифункциональной добавки упаковывается в специальные резервуары, которые поступают на склад для хранения.

Для получения цементных композиционных смесей для строительной 3D-печати необходимо смешать сухие компоненты и затворитель (многокомпонентную полифункциональную добавку) в растворосмесителе в течение 3 – 5 минут. Полученная формовочная смесь используется по назначению.

Контроль качества и правила приемки

Для получения двухфазных составов цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати и обладающих заданными свойствами, следует осуществлять контроль их качества на всех этапах технологии.

Исходные компоненты для получения цементных композитов и многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 после поступления на завод должны подвергаться входному контролю (табл. 5.1) с целью установления соответствия их качества требованиям нормативных документов.

Таблица 5.1 – Контролируемые характеристики и методы контроля исходных сырьевых материалов для цементных композиционных материалов, используемых в технологии строительной 3D-печати

Вид сырья	Контролируемая характеристика	Нормативный документ	Метод контроля	Периодичность контроля
Портландцемент	Минералогический состав	ГОСТ 31108-2016 Цементы общестроительные. Технические условия	Избирательной растворимости минералов	Каждая партия
	Дисперсность		Воздухопроницаемости	
	Влажность		Гравиметрический	
	Активность		Физико-механические испытания на прочность при сжатии	
Кварцевый песок	Минералогический состав	ГОСТ 8736-2014 Песок для строительных работ. Технические условия	Петрографическая разборка и минералогический анализ	
	Зерновой состав и модуль крупности		Рассев	
	Содержание глинистых частиц		Пипеточный	
	Влажность		Гравиметрический	
Известняковая мука	Минералогический состав	ГОСТ 32761-2014 Порошок минеральный. Технические требования	Рассев	
	Дисперсность		Воздухопроницаемости	
	Влажность		Гравиметрический	
Силикат натрия	Массовая доля SiO ₂	ГОСТ 50418-92 Силикат натрия растворимый. Технические условия	Гравиметрический	
	Минералогический состав		Комплексонометрический	
	Силикатный модуль			
Соляная кислота	Массовая доля соляной кислоты	ГОСТ 3118-77 Кислота соляная. Технические условия	Титриметрический	

В процессе осуществления технологии получения двухфазных составов цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати, должен осуществляться операционный контроль, который включает проверку:

- зернового состава песка после рассева на вибросите;
- влажности песка после сушки;

- влажность портландцемента, известняковой муки и силиката натрия, находящихся в бункерах для хранения;
- точности дозирования каждого из компонентов;
- время перемешивания при получении КНД;
- размер частиц полученной КНД;
- время перемешивания при получении многокомпонентной полифункциональной добавки;
- время перемешивания сухих компонентов.

Периодичность и методы контроля указанных показателей будут устанавливаться лабораторией.

Готовые для реализации двухфазные составы цементных композитов для строительной 3D-печати необходимо подвергать приемочному контролю, в ходе которого должно быть установлено соответствие показателей времени начала схватывания (определяется на приборе Вика согласно [190]), пластичности и формоустойчивости (осуществлять путем проведения сдавливающих тестов образцов-цилиндров (см. главу 2)), а также прочности при сжатии (определяется путем разрушения образцов-кубов, согласно [171]) получаемых смесей заявленным. Такому контролю должна подвергаться каждая партия сухой смеси и затворителя, поступающая на склад для хранения.

5.4 Технико-экономическое обоснование технологического решения по получению цементных композитов для строительной 3D-печати, модифицированных полифункциональной добавкой с наночастицами SiO₂

5.4.1 Оценка конкурентоспособности полифункциональной добавки с наночастицами SiO₂

Для эффективной оценки конкурентоспособности разработанной многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO₂ применена методика, предложенная Акуловой И.И. в работе [191]. В основе данной

методики лежит оценка и сопоставление потребительских свойств продуктов-конкурентов и их относительной цены.

В данном диссертационном исследовании указанная методика использована для оценки различных химических добавок в заводских условиях получения цементных композиционных материалов. При этом, оценена конкурентоспособность предлагаемой в данной работе многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 с добавками, поставляемыми на строительный рынок крупными зарубежными и отечественными компаниями – BASF, MC-Bauchemie (Германия), Sika (Швейцария), «Мастер Бетон», «Макромер» (Россия).

Оценку конкурентоспособности химических добавок для цементных композиционных материалов осуществляли в три этапа [191].

На первом этапе были выявлены основные эффекты влияния добавок на свойства цементных композитов и оценена их значимость для потребителя. В результате предварительно проведенного анализа были выбраны показатели потребительских свойств, которые являются важными для процесса 3D-печати (предел текучести при сдавливании, структурная прочность вязко-пластичной смеси, пластическая прочность вязко-пластичной смеси, относительная деформация слоя вязко-пластичной смеси до начала разрушения, время начала схватывания, схватывания, прочность в проектном возрасте, марка по морозостойкости, плотность, усадочные деформации в эксплуатационном диапазоне обезвоживания), а также цена добавок.

Комплекс потребительских свойств, а также их значимость определены методом экспертных оценок, который осуществлялся путем анкетирования. Значимость свойств цементного композита определялась по балльной шкале, при этом, наивысший балл присваивался наиболее значимому для потребителя свойству, а наименьший – свойству, которое пользуется незначительным спросом у покупателя. Далее производился расчет коэффициентов весомости свойств согласно соотношению 5.1, которое обеспечивает сопоставимость

проводимых расчетов вне зависимости от количества рассматриваемых свойств [191]:

$$\sum_{i=1}^n M_{ni}=1, \quad (5.1)$$

где n – количество потребительских свойств; M_{ni} – значение коэффициента весомости i -го потребительского свойства.

На втором этапе путем расчета вычисляли единичный показатель конкурентоспособности по каждому свойству и продукту. Для этого производили создание базы сравнения на основе анализа регионального рынка химических добавок, далее переходили от свойств цементных композиционных материалов к соответствующим показателям. В качестве образца сравнения принималась абстрактная добавка с наилучшими показателями из всех продуктов различных производителей.

Для каждого продукта j -го производителя по всем показателям рассчитывался единичный показатель конкурентоспособности k_{ij} согласно соотношениям 5.2 и 5.3 [191]:

$$k_{ij} = \frac{P_{ij}}{P_i^{эм}}, \quad (5.2)$$

$$k_{ij} = \frac{P_i^{эм}}{P_{ij}}, \quad (5.3)$$

где $P_i^{эм}$ – значение i -го показателя продукта эталона, а P_{ij} – значение i -го показателя продукта j -го производителя. Соотношение 5.2 будет применяться в том случае, если увеличение значения показателя отражается на повышении качества продукта, а соотношение 5.3 – если качество продукта улучшается при уменьшении значения показателя.

На третьем этапе производили расчет индекса и относительного показателя конкурентоспособности сравниваемых продуктов-конкурентов. Определение индекса конкурентоспособности рассчитывали по соотношению

5.4, при этом использовали данные, полученные в результате опроса экспертов [191]:

$$Q_{nj} = \sum_{i=1}^n k_{ij}^n \cdot M_{ni}, \quad (5.4)$$

где Q_{nj} – индекс конкурентоспособности по потребительским свойствам; k_{ij}^n – единичный показатель конкурентоспособности i -го потребительского свойства продукта j -го производителя.

Далее, согласно соотношению 5.5 рассчитывался относительный показатель конкурентоспособности для каждой добавки разных производителей [191]:

$$P_{kj} = \frac{Q_{nj}}{C_{oj}}, \quad (5.5)$$

где P_{kj} – относительный индекс конкурентоспособности; C_{oj} – относительный показатель отпускной цены добавки на 1 м^3 цементного композиционного материала j -го производителя.

Очевидно, что чем ближе значение P_{kj} к единице, тем более конкурентоспособной является конкретная добавка на строительном рынке.

Результаты проведенных расчетов представлены в таблицах 5.2 и 5.3, а сравнение добавок с эталоном представлено в виде лепестковых диаграмм (рис. 5.2, 5.3).

На основании результатов проведенных исследований установлено, что по индексу конкурентоспособности Q_m и относительному показателю конкурентоспособности P_{kj} предлагаемая многокомпонентная полифункциональная добавка с наночастицами SiO_2 обладают преимуществом по сравнению с остальными добавками, взятыми для сравнения. Это связано с тем, что предлагаемая добавка более эффективна и оказывает влияние на большее количество потребительских свойств.

Таблица 5.2 – Совокупность показателей свойств смеси и цементных композиционных материалов для расчета конкурентоспособности добавок различных производителей, действующих на рынке продукции для строительства

Химические добавки		Значения показателей						
		Суперпластификаторы на основе поликарбоксилатных эфиров				Органо-минеральный комплекс	Многокомпонентная полифункциональная добавка с наночастицами SiO ₂	Эталон
		Melflux® 5581 F	Sika® ViscoCreate® T100	MC- TECHNIFLOW 73	«Макромер П-16»	«Эмбэлит»		
Наименование свойства / значение	Предел текучести при сдавливании, кПа	-	1,41	-	-	-	3,7	3
	Структурная прочность вязко-пластичной смеси, кПа	-	4,30	-	-	-	5,4	5
	Пластическая прочность вязко-пластичной смеси, кПа	-	36,37	-	-	-	26,75	40,00
	Относительная деформация слоя вязко-пластичной смеси до начала разрушения, мм/мм	-	0,04	-	-	-	0,03	0,05
	Время начала схватывания схватывания, мин	180	165	180	195	135	120	105
	Прочность в проектном возрасте (28 суток)	72	61	70	67	53	85	90
	Марка по морозостойкости	F150	F150	F150	F150	F150	F150	F200
	Плотность, кг/м ³	2300	2300	2300	2300	2300	2300	2300
	Усадочные деформации в эксплуатационном диапазоне обезвоживания, мм/мм	0,15	0,18	0,22	0,20	0,05	0,05	0,10
	Цена, руб/м ³	3500	3500	3500	3500	3500	3000	2500

Таблица 5.3 – Результаты оценки конкурентоспособности химических добавок в заводском производстве

Химические добавки		Значения показателей						
		Суперпластификаторы на основе поликарбоксилатных эфиров				Органо-минеральный комплекс	Многокомпонентная полифункциональная добавка с наночастицами SiO ₂	Эталон
		Melflux® 5581 F	Sika® ViscoCreate® T100	MC-TECHNIFLOW 73	«Макромер П-16»	«Эмбэлит»		
Наименование свойства / единичный показатель качества по своим ствам	Предел текучести при сдавливании, кПа	-	0,47	-	-	-	0,81	1
	Структурная прочность вязкопластичной смеси, кПа	-	0,86	-	-	-	0,92	1
	Пластическая прочность вязкопластичной смеси, кПа	-	0,90	-	-	-	0,70	1
	Относительная деформация слоя вязкопластичной смеси до начала разрушения, мм/мм	-	0,87	-	-	-	0,60	1
	Время начала схватывания схватывания, мин	0,58	0,64	0,58	0,54	0,78	0,88	1
	Прочность в проектном возрасте (28 суток)	0,80	0,68	0,78	0,74	0,59	0,94	1
	Марка по морозостойкости	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	1
	Плотность, кг/м ³	1	1	1	1	1	1	1
	Усадочные деформации в эксплуатационном диапазоне обезвоживания, мм/мм	0,67	0,56	0,45	0,50	0,50	0,50	1
	Цена, руб/м ³	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,83	1
	Коэффициент весомости (M _{pi})	0,14	0,23	0,13	0,13	0,13	0,24	1
	Индекс конкурентоспособности (Q _m)	0,62	0,60	0,56	0,55	0,57	0,80	1
	Относительный показатель конкурентоспособности (Π _{ki})	0,88	0,84	0,79	0,77	0,80	0,96	1

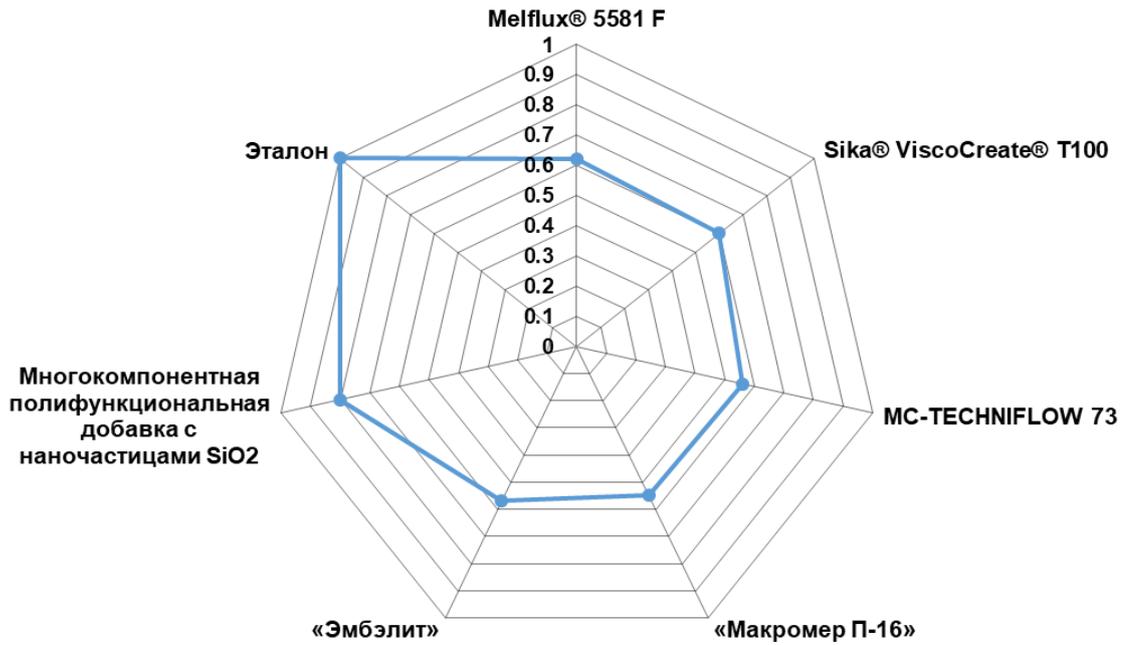


Рисунок 5.2 – Диаграмма сравнения индекса конкурентоспособности Q_m различных модифицирующих добавок для цементных композитов в условиях заводского производства

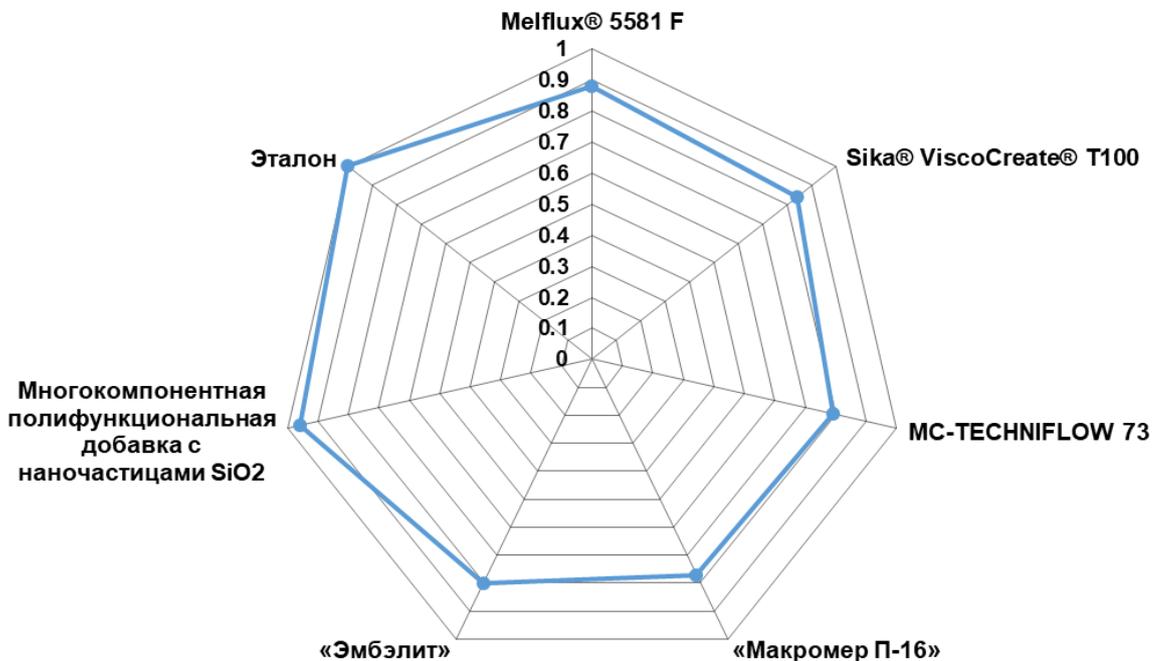


Рисунок 5.3 – Диаграмма сравнения показателя конкурентоспособности P_{kj} различных модифицирующих добавок для цементных композитов в условиях заводского производства

5.4.2 Технико-экономическая оценка возможностей применения цементных композитов для строительной 3D-печати, модифицированных полифункциональной добавкой с наночастицами SiO₂

Технико-экономическая оценка возможностей применения цементных композитов для 3D-печати в жилищном строительстве осуществлялась на основе расчета прямых затрат на 1 м² общей площади и трудоемкости возведения жилого объекта, в качестве которого был выбран 2-х этажный коттедж массовой застройки общей площадью 215 м². Это бесподвальное здание с пристроенным одноуровневым гаражом, с конструктивной высотой жилых этажей 3,0 м и глубиной заложения фундамента 1,40 м.

Проект коттеджа разработан с учетом климатических условий Воронежской области, а также габаритных и технических возможностей 3D-принтера WinSun при соблюдении требований компактности и энергоэффективности [192, 193].

Для сравнения были выбраны четыре варианта, кардинально различающиеся материалами и технологиями возведения стеновых конструкций, причем варианты 1 и 2 предполагают сборную строительную технологию, а варианты 3 и 4 – сборно-монолитную:

1 вариант: трехслойная наружная стена ручной кладки из силикатного кирпича с утеплителем «Пеноплекс»; внутренние стены – однослойные в виде кладки из силикатного кирпича;

2 вариант: двухслойная наружная стена ручной кладки из газосиликатных мелкоштучных блоков D600 и наружным облицовочным слоем в виде кладки из силикатного кирпича; внутренние стены из газосиликатных мелких блоков D600;

3 вариант: наружные и внутренние стены, возводимые по технологии 3D-печати с последующим оштукатуриванием внешней поверхности. При этом используются разработанные составы цементных композиционных смесей: наружные стены теплового контура из мелкозернистого бетона $\rho = 2300$

кг/м³ с заполнением полостей пенобетоном D300; внутренние стены из мелкозернистого бетона $\rho = 2300$ кг/м³ (далее *вариант 3а*).

Для данного варианта помимо разработанных составов композиционных смесей для возведения внутренних и наружных также рассматривались смеси для 3D-принтера, предлагаемые на рынке (далее *вариант 3б*). Различия обозначенных вариантов имеются в материалах и технологиях возведения фундаментов и подвального перекрытия (табл. 5.4).

Таблица 5.4 – Конструктивные решения фундаментов и подвального перекрытия при различных вариантах строительства индивидуального жилого здания

Наименование конструктивного элемента здания	Конструктивные решения и особенности возведения по вариантам	
	варианты 1, 2	вариант 3
Фундамент	<p>Фундамент ленточный из сборных железобетонных фундаментных стеновых блоков и двух монолитных железобетонных поясов в уровне подошвы фундамента и в уровне опирания плит перекрытия. Ширина стеновых блоков 500 мм (под наружные стены) и 400 мм (под внутренние стены). Ширина монолитной подушки 600 мм под все несущие стены. Ширина монолитного пояса 600 мм по стенам наружного контура и 400 мм по внутренним несущим стенам. Вертикальная и горизонтальная гидроизоляция по всему периметру наружных стен.</p>	<p>Подошва ленточного фундамента шириной 600 мм и высотой 300 мм возводится методом трехрядной печати на строительном 3Д принтере. Между печатными слоями укладываются 2 ряда (по 3ст. Ø12АШ) продольной арматуры. Стены фундаментной части шириной 400 мм и высотой 1800 мм возводятся методом трехрядной печати. Под уровнем опирания перекрытия подвала между печатными слоями укладываются 2 ряда продольных арматурных стержней (по 2ст Ø12АШ). Подошва и стена фундамента соединяются вертикальными арматурными стержнями (2 ряда Ø12АШ) с шагом 300 мм. Полости между печатными слоями заполняются тяжелым бетоном В15. Вертикальная и горизонтальная гидроизоляция по всему периметру наружных стен.</p>
Подвальное перекрытие	<p>Сборный железобетонный многопустотный настил площадью 94,7 м². Опирание на стены 120 мм. Утеплитель (минвата) по перекрытия – на площади 90,0 м, толщиной слоя – 10 см. Цементно-песчаная стяжка толщиной слоя 20 – 40 мм.</p>	<p>Сборно-монолитная безбалочная плита перекрытия общей площадью 85,3 м². Опалубочная плита пролетом 4,2 ... 6,6 м, толщиной слоя 60 мм с выступами в виде фермочек. Толщина монолитного слоя плиты 190 мм. Соединительные стержни Ø12 АШ с шагом 300 мм длиной 1200 мм. Утеплитель (минвата) по перекрытия – на площади 85,4 м, толщиной слоя – 10 см. Цементно-песчаная стяжка толщиной слоя 20 – 40 мм.</p>

Сооружение лестниц, перегородок, заполнение оконных и дверных проемов, монтаж элементов инженерных систем, выполнение отделочных и облицовочных слоев пола, стен, потолков, выполняются по одним и тем же традиционным строительным технологиям с применением ручного труда и малых средств механизации процессов.

Для обозначенных вариантов строительства индивидуального жилого дома рассчитывались прямые затраты, включающие затраты на материалы, эксплуатацию машин и механизмов (ЭММ), оплату труда рабочих, а также определялась трудоемкость возведения объекта.

В связи с отсутствием нормативных данных, регулирующих оплату труда рабочих, величины затрат на эксплуатацию машин и механизмов, затраты на материалы для 3D- печати расчеты проводились по фактическим параметрам «заложенным» в объемно-планировочных и конструктивных решениях здания, возводимого с помощью 3D-печати. В частности максимальный состав бригады при возведении стеновых конструкций принимался в количестве 4 человек; при расчете времени печати и расхода материалов не учитывался пропуск оконных и дверных проемов; скорость холостого перемещения печатающей головки принималась равной скорости печати; расход печатного материала и сроки возведения рассчитывались с учетом 2-х боковых фронтонов здания.

При определении величины затрат на ЭММ для 3D-принтера учитывались [192, 193]:

- размер постоянных эксплуатационных затрат – нормативные амортизационные отчисления на полное восстановление;
- размер оплаты труда рабочих, управляющих принтером;
- размер затрат на замену быстроизнашивающихся частей и механизмов;
- размер затрат на энергоносители;
- размер затрат на техническое обслуживание и диагностирование 3-D-принтера.

Норма амортизационных отчислений принималась на основе метода сравнительных аналогий в соответствии с действующими Едиными нормами амортизационных отчислений на полное восстановление основных фондов в размере 16,7 % [192, 193].

В результате проведенных расчетов получено, что по критерию минимума прямых затрат и затрат живого труда использование разработанных композиционных смесей в технологии строительной 3D-печать по сравнению с другими вариантами возведения малоэтажного жилого объекта являются наиболее эффективными (табл. 5.5).

Таблица 5.5 – Сравнительный анализ ресурсоэффективности различных конструктивных решений двухэтажного жилого здания массовой застройки на примере Воронежской области

Вид затрат	Значение показателя по вариантам			
	1 – с использованием силикатного кирпича	2 – с использованием газосиликатных мелких блоков	3 – на основе 3D-строительной технологии	
			а – разработанные смеси для 3D-принтера	б – смеси для 3D-принтера, предлагаемые на рынке
Прямые затраты, р./м ² общей площади здания	10603,33	8193,6	5268,58	7715,6
Затраты труда, чел.-ч/м ²	12,3	9,9	8,2	8,2

5.5 Внедрение результатов исследования

Разработанные композиционные смеси рационального состава были получены по описанной выше технологии с учетом сформулированных рекомендаций и использованы малым инвестиционным предприятием ООО «3Д-СТРОЙДИЗАЙН» для печати опытной партии малых архитектурных форм (вазоны и урны) (приложение Е), используемых для обустройства городской среды. Общий объем каждой из разработанных смесей составил 15 м³.

Теоретические положения диссертационного исследования, а также экспериментальные результаты используются в учебном процессе кафедры химии и химической технологии Воронежского государственного технического университета при подготовке бакалавров, обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология» профиля «Технология неорганических и полимерных композиционных материалов», а также при подготовке магистрантов, обучающихся по направлению 08.04.01 «Строительство», программы «Перспективные технологии материалов для индустриального строительства» (приложение Ж).

Выводы по главе 5

1. Для эффективного внедрения результатов исследований в производственный процесс даны рекомендации к технологическому регламенту получения многокомпонентной добавки с наночастицами SiO_2 для цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати, а также к технологическому регламенту их модифицирования полученной добавкой. Предложена принципиальная технологическая схема получения цементных композиционных смесей для строительной 3D-печати.

2. Дано технико-экономическое обоснование технологии модифицирования структур цементных композиционных материалов многокомпонентной полифункциональной добавкой, содержащей наночастицы SiO_2 . Установлено, что разработанная в данном исследовании многокомпонентная полифункциональная добавка с наночастицами SiO_2 наиболее конкурентоспособна при заводском производстве по сравнению с другими видами добавок.

3. Технико-экономическая оценка возможностей применения разработанных цементных композитов для 3D-печати в жилищном строительстве позволила установить, что по критерию минимума прямых затрат и затрат живого труда они являются наиболее эффективными по сравнению с другими вариантами возведения малоэтажного жилого объекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. Проведен анализ научно-технической литературы, в ходе которого установлена возможность получения цементных композитов для строительной 3D-печати с улучшенными свойствами за счет оптимизации их структуры на различных масштабных уровнях (микро-, ультрамикро-, нано-) при использовании многокомпонентных полифункциональных добавок. Показано, что в качестве основных составляющих таких добавок целесообразно использовать неорганический (частицы SiO_2 полидисперсного состава), органический (суперпластификатор на основе поликарбоксилатных эфиров) и армирующий (полипропиленовое волокно) компоненты.

2. Исследовано влияние кремнеземсодержащих добавок полидисперсного состава (метакаолина, натриевого жидкого стекла, комплексной наноразмерной добавки на основе частиц SiO_2 (КНД)) в сочетании с суперпластификатором на процессы схватывания, реологические характеристики, процессы гидратации, структурообразования и набора прочности цементных систем. Показано, что КНД, за счет входящих в её состав наноразмерных частиц SiO_2 , обладающих высокой химической активностью, позволяет получить цементные смеси, обладающие требуемым временем начала схватывания (210 мин), а также критериями пластичности и формоустойчивости (оценкой предела пластичности $K_i(\text{I})$, структурной прочностью σ_0 в момент начала деформирования, пластической прочностью $\sigma_{\text{пл}}$, величиной относительных пластических деформаций $\Delta_{\text{пл}}$ в момент начала трещинообразования), необходимыми для осуществления бездефектного процесса безопалубочной строительной 3D-печати. При этом, КНД способствует образованию в цементной системе гидросиликатов кальция различной основности преимущественно пластинчатой и волокнистой морфологии, которые образуют однородную, плотную мелкозернистую структуру, обеспечивающую высокие прочностные показатели цементной системе (65 МПа и 93 МПа в 1 и 28 сутки твердения соответственно).

3. Впервые изучены процессы самопроизвольного структурообразования наномодифицированных цементных систем при продолжительности твердения до 10 лет. Установлено, что КНД оказывает положительное влияние на структуру и прочностные свойства цементного камня как на ранних (до 1 года), так и на продолжительных (10 лет) сроках твердения. При этом, в наномодифицированном цементном камне формируются устойчивые гидратные новообразования пластинчатой и волокнистой морфологии, способные к формированию плотной структуры, обеспечивающей его высокие прочностные свойства – 93 МПа через 28 суток твердения, ~ 155 МПа через 10 лет твердения.

4. Исследовано влияние многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 («наночастицы SiO_2 – суперпластификатор - полипропиленовое волокно») на пластичность и формоустойчивость цементных композитов с кварцевым песком и известняковой мукой, а также на процессы их схватывания. Установлено, что введение многокомпонентной добавки с наночастицами SiO_2 в исходную сырьевую смесь способствует сокращению времени начала схватывания композиционных смесей до 105 – 120 минут, а также достижению ими значений показателей пластичности и формоустойчивости ($K_i(I) = 0,90 - 3,66$ кПа, $\sigma_0 = 1,17 - 5,44$ кПа, $\sigma_{III} = 26,75 - 57,80$ кПа, $\Delta = 0,07 - 0,14$ мм/мм), которые определяют возможность бездефектной экструзии слоя и безопаубочной печати без деформирования и трещинообразования слоев. Показано, что применяемая добавка способствует формированию достаточно плотной микроструктуры из гидросиликатов кальция различной основности преимущественно пластинчатой и волокнистой морфологии, что обеспечивает исследуемым цементным композитам достаточно высокие прочностные свойства на протяжении нормированного времени твердения (35 – 53 МПа в 1 сутки твердения, 82 – 85 МПа в 28 сутки твердения), а также необходимые показатели физико-климатической стойкости ($\rho = 2100 - 2300$ кг/м³, водопоглощение 7,1 и 11,2 % для составов Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ и Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ соответственно, марку по морозостойкости F150, усадочные деформации в эксплуатационном диапазоне обезвоживания менее 0,08 мм/м, а при полном обезвоживании – менее 1,35 мм/м).

5. Предложены составы цементных композитов, модифицированных многокомпонентной добавкой состава «наночастицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно», обладающие необходимыми характеристиками для реализации беспалубочной технологии строительной 3D-печати. На основании полученных результатов сформулированы рекомендации к технологическому регламенту получения многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 для цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати, а также к технологическому регламенту их модифицирования. Оценка технико-экономических аспектов использования многокомпонентной добавки с наночастицами SiO_2 в технологии цементных композиционных материалов позволила установить, что относительный показатель конкурентоспособности предлагаемой добавки в 1,2 – 1,4 раза превосходит аналогичный показатель для других добавок, наиболее часто используемых для модифицирования цементных композитов. Установлено, что использование разработанных композиционных смесей для строительной 3D-печати является целесообразным, поскольку позволяет сократить в 1,5 – 2 раза прямые затраты и затраты живого труда при возведении малоэтажного жилого объекта по сравнению с другими вариантами строительства.

Рекомендации по использованию результатов работы

Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, могут быть использованы при получении малых архитектурных форм, а также при возведении малоэтажных жилых объектов из цементных композитов с помощью технологии строительной 3D-печати.

Перспективы дальнейшей разработки темы заключаются в создании и исследовании высокопрочных композитов для строительной 3D-печати, армированных различными видами волокон, в которых матрицами будут выступать разработанные в данном исследовании композиционные составы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhang, J.* A review of the current progress and application of 3D printed concrete / J. Zhang, J.Wang, S. Dong [et al.] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2019. – V. 125. – P. 105533.
2. *Славчева, Г.С.* Строительная 3D-печать сегодня: потенциал, проблемы и перспективы практической реализации / Г.С. Славчева // *Строительные материалы*. – 2021. – № 5. – С. 28-36.
3. *Souza, M.T.* 3D printed concrete for large-scale buildings: An overview of rheology, printing parameters, chemical admixtures, reinforcements, and economic and environmental prospects / M.T. Souza, I.M. Ferreira, E. Guzi de Moraes [et al.] // *Journal of Building Engineering*. – 2020. – V. 32. – P. 101833.
4. *Королев, Е.В.* Комплексное модифицирование легких бетонов на порых микросферах для технологии 3D-печати / Е.В. Королев, Т.К. Зыонг, А.С. Иноземцев // *Бетон и железобетон*. – 2021. – № 3 (605). – С. 25-29.
5. *Glagolev, E.S.* Composite binders and dry building mixes for 3D additive technologies / E.S. Glagolev, V.S. Lesovik, L.H. Zagorodnyuk [et al.] // *Lecture Notes in Civil Engineering*. – 2021. – Т. 147. – С. 229-235.
6. *Mukhametrakhimov, R.Kh.* Structure and properties of mortar printed on a 3D printer / R.Kh. Mukhametrakhimov, L.V. Lukmanova // *Magazine of Civil Engineering*. – 2021. – № 2 (102). – С. 10206.
7. *Poluektova, V.A.* Concrete chemicalization for digital printing: control of rheology and structure formation / V.A. Poluektova, N.A. Shapovalov // *Lecture Notes in Civil Engineering*. – 2021. – Т. 95. – С. 59-65.
8. *Шошин, Е.А.* свойства силикатов кальция в приложении к технологии 3D-печати цементных бетонов / Е.А. Шошин, В.В. Строкова // Тезисы докладов VI Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне». – 2020. – С. 66-67.
9. *Бритвина, Е.А.* Показатели технологичности цементных смесей для строительной 3D-печати: моделирование и экспериментальные исследования

/ Е.А. Бритвина, Г.С. Славчева // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. – 2021. – № 4 (49). – С. 56-65.

10. *Чернышева, Н.В.* Композиционные гипсовые вяжущие для поризованных композитов в технологии строительной печати / Н.В. Чернышева, С.В. Шаталова, С.В. Масалитина // Университетская наука. – 2021. – № 1 (11). – С. 91-94.

11. *Le, T.T.* Hardened properties of high-performance printing concrete / T.T. Le, S.A. Austin, S. Lim [et al.] // Cement and Concrete Research. – 2012. – V. 42. – P. 558 – 566.

12. *Lootens, D.* Yield stress during setting of cement pastes from penetration test / D. Lootens, O. Joussett, L. Matinie [et al.] // Journal of Cement and Concrete Research. – 2009. – V. 39. – P. 401 – 408.

13. *Russel, N.* Plastic Fluid Flow Parameters Identification Using a Simple Squeezing Test / N. Russel, C. Lanos // Applied Rheology. – 2003. – 13(3). – P. 3 – 5.

14. *Russel, N.* Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes / N. Russel // Cement and Concrete Research. – 2005. – № 35(9). – P. 1656–1664.

15. *Toutou, Z.* The squeezing test: A tool to identify firm cementbased material's rheological behaviour and evaluate their extrusion ability / Z. Toutou, N. Roussel, C. Lanos // Cement and Concrete Research. – 2005. – No 35(10). – P. 1891 – 1899.

16. *Perrot, A.* Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques / A. Perrot, D. Rangeard, A. Pierre // Materials and Structures. – 2016. – No 49. – P.1213–1220.

17. *Zhao, Z.* Effects of bentonite, diatomite and metakaolin on the rheological behavior of 3D printed magnesium potassium phosphate cement composites / Z. Zhao, M. Chen, X. Zhong [et al.] // Additive Manufacturing. – 2021. – V. 46. – P. 102184.

18. *Shakor, P.* Modified 3D printed powder to cement-based material and mechanical properties of cement scaffold used in 3D printing / P. Shakor, J.

Sanjayan, A. Nazari [et al.] // Construction and Building Materials. – 2017. – V. 138. P. 398-409.

19. *Славчева, Г.С.* Влияние модификаторов вязкости на структурообразование цементных систем для строительной 3D-печати / Г.С. Славчева, О.В. Артамонова, М.А. Шведова [и др.] // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – № 1. – С. 98 – 105.

20. *Пухаренко, Ю.В.* Расчет состава при проектировании бетонных смесей для непрерывного безопалубочного формования / Ю.В. Пухаренко, Г.М. Хренов // Жилищное строительство. – 2022. – №4. – С. 40 – 45.

21. *Slavcheva, G.S.* Rheological behavior of 3D printable cement paste: criterial evaluation / G.S. Slavcheva, O.V. Artamonova // Magazine of Civil Engineering. – 2018. – No. 8 (84). – P. 97 – 108.

22. *Славчева, Г.С.* Анализ и критериальная оценка реологического поведения смесей для строительной 3D-печати / Г.С. Славчева, М.А. Шведова, Д.С. Бабенко // Строительные материалы. – 2018. – № 12. – С. 34 – 40.

23. *Славчева, Г.С.* Реологическое поведение дисперсных систем для строительной 3D-печати: проблема управления и возможности арсенала «нано» / Г.С. Славчева, О.В. Артамонова // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2018. – Т. 10. – № 3. – С. 107 – 122.

24. *Шведова, М.А.* Вопросы регулирования составов цементных смесей для строительной 3D – печати / М.А. Шведова, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева // Химия, физика и механика материалов. – 2020. - № 1(24). – С. 95 – 120.

25. *Ma, G.* Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing / G. Ma, Z. Li, L. Wanga // Construction and Building Materials. – 2018. – V. 162. – P. 613 – 627.

26. *Panda, B.* Measurement of tensile bond strength of 3D printed geopolymer mortar / B. Panda, S.C. Paul, N.A.N. Mohamed [et al.] // Measurement. – 2018. – V. 113. – P. 108 – 116.

27. *Paul, S.C.* Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction / S.C. Paul, Y.W.D. Tay, B. Panda [et al.] // Archives of Civil and Mechanical Engineering. – 2018. – No. 18(1). – P. 311 – 319.

28. *Wolfs, R.* Early age mechanical behaviour of 3D printed concrete: Numerical modelling and experimental testing / R. Wolfs, F. Bos, T. Salet // Cement and Concrete Research. – 2018. – № 106. – P. 103 – 116.

29. *Камалова, З.А.* Суперпластификаторы в технологии изготовления композиционного бетона / З.А. Камалова, Р.З. Рахимов, Е.Ю. Ермилова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 8. – С. 148 – 152.

30. *Lim, S.* Developments in construction-scale additive manufacturing processes / S. Lim, R.A. Buswell, T.T. Le [et al.] // Automation in construction. – 2012. – № 21. – P. 262 – 268.

31. *Торшин, А.О.* Перспективы использования 3D-принтера в строительстве / А.О. Торшин, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – № 7 (176). – С. 118 – 120.

32. *Батраков, В.Г.* Модифицированные бетоны. Теория и практика: монография / В.Г. Батраков. – [2-е изд., пераб. и доп.]. – Москва: Технопроект, 1998. – 768 с.

33. *Баженов, Ю.М.* Мелкозернистый бетон, модифицированный комплексной микродисперсной добавкой / Ю.М. Баженов, Н.П. Лукутцова, Е.Г. Карпиков // Вестник МГСУ. – 2013. – № 2. – С. 94 – 100.

34. *Баженов, Ю.М.* Модифицированные высококачественные бетоны: монография / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников – Москва: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 368 с

35. *Гамалий, Е.А.* Современные органо-минеральные модификаторы для тяжелых бетонов. Комплексный подход к управлению структурой и свойствами цементных композиций с помощью эфиров поликарбоксилатов и

АМД: монография / Е.А. Гамалий – Saarbrücken: LAP LAMBERT, 2014. – 222 с.

36. *Гончарова, М.А.* Исследование цементных систем твердения на основе отсеков дробления бетонного лома / М.А. Гончарова, Х.Г.Х. Аль-Суррайви // АЛИТинформ: Международное аналитическое обозрение. – №3 (60). – 2020. – С. 22 – 30.

37. *Гришина, А.Н.* Наноразмерные биоцидные модификаторы на силикатной основе для вяжущих веществ / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // Сухие строительные смеси. – 2017. – № 5. – С. 41 – 44.

38. *Grishina, A.N.* Effect of barium hydrosilicates on the early hydration rate of portland cement / A.N. Grishina, A.V. Eremin// Inorganic Materials. – 2016. – V. 52. – No. 9. – P. 973 – 977.

39. *Калашников, В.И.* О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения / В.И. Калашников, О.В. Тараканов // Строительные материалы. – 2017. – № 1-2. – С. 62 – 67.

40. *Касторных, Л.И.* Добавки в бетоны и строительные растворы: учебно-справочное пособие / Л.И. Касторных. – [2-е изд.]. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. – 221 с.

41. *Каприелов, С.С.* Цементы и добавки для производства высокопрочных бетонов / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, В.Г. Дондуков // Строительные материалы. – 2017. – № 11. – С. 4 – 10.

42. *Каприелов, С.С.* Влияние структуры цементного камня с добавкой микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 2011. – № 7. – С. 18.

43. *Каприелов, С.С.* Некоторые особенности механизма действия органо-минеральных модификаторов на цементные системы / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // Сейсмостойкое строительство. Безопасность сооружений. – 2017. – № 1. – С. 40 – 46.

44. *Королев, Е.В.* Химический состав гидросиликатов бария для модифицирования портландцемента / Е.В. Королев, А.Н. Гришина // Известия Ка-

занского государственного архитектурно-строительного университета. – 2021. – № 4 (58). – С. 39 – 47.

45. *Королев Е.В.* Химический состав наномодифицированной композиционной вяжущего с применением нано- и микроразмерных гидросиликатов бария / Е.В. Королев, А.Н. Гришина, А.Б. Сатюков // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2014. – Т. 6. – № 4. – С. 90 – 103.

46. *Гегерь, В.Я.* Повышение эффективности мелкозернистого бетона комплексной микродисперсной добавкой / В.Я. Гегерь, Н.П. Лукутцова, Е.Г. Карпиков, Р.О. Петров // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2013. – № 3. – С. 15 – 18.

47. *Лукутцова, Н.П.* Роль микро-и нанодисперсных добавок в структурообразовании мелкозернистого бетона / Н.П. Лукутцова // Технологии бетонов. – 2014. – № 10. – С. 24.

48. *Макридин, Н.И.* О микроструктуре и синтезе прочности цементного камня с добавками ГСК / Н.И. Макридин, В.Н. Вернигорова, И.Н. Максимова // Известия вузов. Строительство. – 2003. – № 8. – С. 37–42.

49. *Макимова, И.Н.* Влияние наногидросиликатов кальция, модифицированных апротонными кислотами, на формирование прочности дисперсно-кристаллитной структуры цементного камня / И.Н. Максимова, Н.И. Макридин, И.А. Суров // Региональная архитектура и строительство. – 2014. – № 2. – С. 63 – 68.

50. Модификаторы для бетонов: учеб. пособие / В. В. Строкова, Л. Д. Шахова, В. В. Нелюбова и др.; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова. – Белгород: БГТУ им. В. Г. Шухова, 2018. – 267 с

51. *Строкова, В.В.* Оксид графена как модификатор цементных систем: анализ состояния и перспективы развития / В.В. Строкова, С.К. Лакетич, В.В. Нелюбова, Ж. Йе // Строительные материалы. – 2021. – № 1-2. – С. 37 – 90.

52. *Низина, Т.А.* Мелкозернистые дисперсно-армированные бетоны на основе комплексных модифицирующих добавок / Т.А. Низина, А.Н. Пономарев, А.С. Балыков // *Строительные материалы*. – 2016. – № 9. – С. 68 – 72.

53. *Низина, Т.А.* Оценка кинетики твердения цементного камня, модифицированного добавками термоактивированной глины и карбонатных пород / Т.А. Низина, В.В. Володин, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин // *Региональная архитектура и строительство*. – 2021. – № 1 (46). – С. 86 – 94.

54. *Овчаренко, Г.И.* Влияние вида тонкоизмельченных минеральных добавок на прочность цементного камня. Часть 1 / Г.И. Овчаренко, Е.Г. Аввакумов, А.В. Песоцкий, А.В. Викторов, А.О. Садрашева // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. – 2014. – № 12 (672). – С. 19 – 24.

55. *Овчаренко, Г.И.* Влияние вида тонкоизмельченных минеральных добавок на прочность цементного камня. Часть 2 / Г.И. Овчаренко, А.В. Викторов, А.О. Садрашева // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. – 2015. – № 1 (673). – С. 28 – 31.

56. *Пащенко, А.А.* Теория цемента / А.А. Пащенко, Е.А. Мясникова, В.С. Гумен, и др. – Киев: Будівельник, 1991. – 168 с.

57. *Пономарев, А.Н.* Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии / А.Н. Пономарев // *Инженерно-строительный журнал*. – 2009. – № 6 (8). – С. 25 – 33.

58. *Пухаренко, Ю.В.* Особенности структурообразования цементных композитов в присутствии углеродных наночастиц фуллероидного типа / Ю.В. Пухаренко, Д.И. Рыжов, В.Д. Староверов // *Вестник МГСУ*. – 2017. – Т. 12. – № 7 (106). – С. 718 – 723.

59. *Пухаренко, Ю.В.* Модифицирование цементных композитов смешанным нанокремнекислотным материалом фуллероидного типа / Ю.В. Пухаренко, И.У. Аубакирова, В.А. Никитин, Д.Г. Летенко, В.Д. Староверов // *Технологии бетонов*. – 2013. – № 12 (89). – С. 13 – 15.

60. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Рознберг. – [2-е изд., пераб. и доп.]. – Москва: Стройиздат, 1989. – 188 с.

61. *Строкова, В.В.* Фазовые трансформации при гидратации модифицированного цементного камня / В.В. Строкова, И.В. Жерновский, В.В. Нелюбова, А.В. Сумин // Труды Кольского научного центра РАН. – 2017. – Т. 8. – № 5 – 1. – С. 199 – 204.

62. *Гувалов, А.А.* Влияние органоминеральной добавки на раннюю гидратацию цемента / А.А. Гувалов, А.В. Кабусь, А.В. Ушеров-Маршак // Строительные материалы. – 2013. – № 9. – С. 94 – 95.

63. *Карпова, Е.А.* Модификация цементного бетона комплексными добавками на основе эфиров поликарбоксилата, углеродных нанотрубок и микрокремнезема / Е.А. Карпова, Э.М. Али, Г. Скрипкюнас [и др.] // Строительные материалы. – 2015. – № 2. – С. 40 – 48.

64. *Яковлев, Г.И.* Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками / Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, А. Корженко [и др.] // Строительные материалы. – 2011. – № 2. – С. 47 – 51.

65. *Dransfield, J.* Admixtures for concrete, mortar and grout / J. Dransfield // Advanced Concrete Technology. – 2003. – V. 3. – P. 3 – 36.

66. *Lea, F.M.* The Chemistry of Cement and Concrete / F.M. Lea – New York: Chemical Publishing, Company Inc., 1971. – 397 p.

67. *Ramachandran, V.S.* Concrete Admixtures Handbook. Properties, Science, and Technology / V.S. Ramachandran. – [Second Edition]. – William Andrew Inc., 1996. – 1160 p.

68. *Штарк, Й.* Цемент и известь / Й. Штарк, Б. Вихт; [перевод с немецкого А. Тулганова, под ред. П. Кривенко]. – Киев, 2008. – 469 с.

69. *Тейлор, Х.* Химия цемента / Х. Тейлор; [перевод с английского А.И. Бойковой, Т.В. Кузнецовой]. — М.: Мир, 1996. — 560 с.

70. *Артамонова, О.В.* Эффективность применения комплексных наноразмерных добавок для цементных систем / О.В. Артамонова, Г.С. Славчева, Е.М. Чернышов // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 10. – С. 1105 – 1110.

71. *Коротких, Д.Н.* О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов / Д.Н. Коротких, О.В. Артамонова, Е.М. Чернышов // Технологии бетонов. – 2009. – № 9 – 10 (38 – 39). – С. 86 – 89.

72. *Артамонова, О.В.* Строительные наноматериалы: тенденции развития и перспективы / О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – 2013. – № 6. – С. 13 – 23.

73. *Чернышов Е.М.* Управление реологическими и конструкционными свойствами цементного камня при наномодифицировании / Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2016. – Т. 8. – № 6. – С. 87 – 101.

74. *Артамонова, О.В.* К проблеме концептуальных моделей управления эволюционным маршрутом формирования наномодифицированных систем твердения в структуре строительных композитов / О.В. Артамонова, Е.М. Чернышов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2018. – № 5(713). – С. 44 – 57.

75. ГОСТ 24211-2008 Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2010. – 17 с.

76. *Шведова, М.А.* Особенности формирования цементных композиционных материалов при микро- и наномодифицировании многокомпонентными добавками / М.А. Шведова, О.В. Артамонова // Химия, физика и механика материалов. – 2021. – № 4 (29). – С. 4 – 29.

77. *Королев, Е.В.* Особенности структуры цементного камня и бетона / Е.В. Королев // Инновации и инвестиции. – 2017. – № 8. – С. 150 – 156.

78. *Kumar Nair P.A.* A review on applications of sol-gel science in cement / P.A. Kumar Nair, W. L. Vasconcelos, K. Paine, J. Calabria-Holley // Construction and Building Materials. – 2021. – V. 291. – P. 123065.

79. ГОСТ Р 58894-2020 Микрокремнезем конденсированный для бетонов и строительных растворов. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2010. – 15 с.

80. *Измайлов, В.Т.* Влияние активной минеральной добавки - микрокремнезема – на прочностные свойства бетонов / В.Т. Измайлов // Технологии бетонов. – 2011. – № 5 – 6 (58 – 59). – С. 14.

81. *Суан Хунг Нго.* Влияние органоминеральных добавок на физико-механические свойства и коррозионную стойкость цементно-песчаных растворов / Суан Хунг Нго, Лам Танг Ван, Б.И. Булгаков [и др.] // Строительство: наука и образование. – 2020. – Т. 10. – № 1. – С. 5.

82. *Баранова, А.А.* Пенобетон, модифицированный микрокремнеземом ЗАО «Кремний» / А.А. Баранов, А.И. Савенков // Вестник ИрГТУ. – 2014. – № 8 (91). – С. 78 – 81.

83. *Иванов, И.М.* Влияние комплекса «микрокремнезем – суперпластификатор» на формирование структуры и свойств цементного камня / И.М. Иванов, Л.Я. Крамар, А.А. Кирсанова [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 32–40.

84. *Ткач, Е.В.* Цементный бетон с улучшенными физико-механическими свойствами на основе применения активированного микрокремнезема / Е.В. Ткач, В.И. Соловьев, Р.И. Темирканов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия Строительство и архитектура. – 2019. – № 4(77). – С. 100 – 109.

85. *Ткач, Е.В.* Комплексное исследование модифицированного бетона на основе активированного микрокремнезема совместно с микроармирующим волокном для повышения эксплуатационных характеристик / Е.В. Ткач, Р.И. Темирканов, С.А. Ткач // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 5. – С. 215 – 226.

86. *Закуражнов, М.С.* Механохимическая активация комплексной добавки на основе микрокремнезема для модифицирования структуры цемент-

ного камня / М.С. Закуражнов, О.В. Артамонова, М.А. Шведова [и др.] // Вестник гражданских инженеров. – 2019. – № 1 (72). – С. 125 – 131.

87. *Захаров, С.А.* Высокоактивный метаксаолин – современный минеральный модификатор цементных систем / С.А. Захаров, Б.С. Калачик // Строительные материалы. – 2007. – № 5. – С. 56 – 57.

88. *Rashad, A.M.* Metakaolin: Fresh properties and optimum content for mechanical strength in traditional cementitious materials - A comprehensive overview / A.M. Rashad // Reviews on Advanced Materials Science. – 2015. – V. 40(1). – P. 15 – 44.

89. *Казанцев, Д.О.* Перспективы применения метаксаолина для снижения усадки цементного камня / Д.О. Казанцев, А.А. Кирсанова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2020. – Т. 20. – № 2. – С. 49 – 53.

90. *Kalpana, M.* Benefits of metakaolin over microsilica in developing high performance concrete / M. Kalpana, C. Vaidevi, D.S. Vijayan // Materials today proceedings. – 2020. – V. 33 (1). – P. 977 – 983.

91. *Tafraoui, A.* Durability of the Ultra High Performances Concrete containing metakaolin / A. Tafraoui, G. Escadeillas, T. Vidal // Construction and Building Materials. – 2016. – V. 112. – P. 980 – 987.

92. *Морозов, Н.М.* Влияние метаксаолина на свойства цементных смесей / Н.М. Морозов, И.В. Боровских // Известия КГАСУ. – 2015. – № 3 (33). – С. 127 – 132.

93. *Дворкин, Л.И.* Метаксаолин – эффективная минеральная добавка для бетонов / Л.И. Дворкин, В.В. Житковский, О.Л. Дворкин [и др.] // Технологии бетонов. – 2015. – № 9 – 10. – С. 21 – 24.

94. *Белов, В.В.* Наномодифицированный мелкозернистый бетон с улучшенными эксплуатационными свойствами / В.В. Белов, М.А. Смирнов, Р.З. Цыбина // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия: Строительство. Электротехника и химические технологии. – 2020. – № 1 (5). – С. 7-12.

95. *Яковлев, Г.И.* Об опыте применения метакаолина в качестве структурирующей добавки в цементных композитах / Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, И.А. Пудов [и др.] // Вестник ВСГУТУ. – 2021. – № 2 (81). – С. 58 – 68.

96. *Макаренко, С.В.* Влияние активных пуццолановых наполнителей на свойства мелкозернистого цементного бетона / С.В. Макаренко, Б.М. Лозовский, О.В. Хохряков [и др.] // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2020. – № 3 (53). – С. 39 – 46.

97. *Кирсанова, А.А.* Высокофункциональные тяжелые бетоны нормального твердения / А.А. Кирсанова, Л.Я. Крамар, А.А. Рузавин // Архитектура, градостроительство и дизайн. – 2017. – № 4 (14). – С. 32 – 38.

98. *Рябова, А.А.* Исследование длительной прочности стеклофибробетона с минеральными добавками / А.А. Рябова // Вестник гражданских инженеров. – 2017. – № 4 (63). – С. 164 – 169.

99. *Федосов, С.В.* Особенности структурообразования в мелкозернистом бетоне на механоактивированном водном растворе силиката натрия / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2013. – № 31 – 2 (50). – С. 199 – 206.

100. *Хахардин, А.Н.* Повышение эффективности мелкозернистых бетонов при использовании модифицированного портландцементного вяжущего / А.Н. Хахардин, Я.Ю. Вишневская, Н.И. Алфимова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 3. – С. 50 – 56.

101. *Шведова, М.А.* Исследование процессов схватывания и набора прочности цементных систем твердения при микро- и наномодифицировании / М.А. Шведова // Химия, физика и механика материалов. – 2021. – № 2 (29). – С. 79 – 89.

102. *Самченко, С.В.* Влияние плотности жидкого стекла на свойства газобетона / С.В. Самченко, О.В. Александрова, А.А. Зайцева // Техника и технология силикатов. – 2019. – Т. 26. – № 3. – С. 78 – 82.

103. *Артамонова, О.В.* Нанодобавки как эффективные модификаторы структуры и свойств цементных систем твердения / О.В. Артамонова, М.А. Шведова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2020. – № 9 (741). – С. 124 – 136.

104. *Чернышов, Е.М.* О механике конструкционных свойств конгломератных строительных композитов с наномодифицированной структурой систем их твердения / Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, М.А. Шведова // В сборнике: Долговечность, прочность и механика разрушения строительных материалов и конструкций. Материалы XI академических чтений РААСН. – Саранск, 2020. – С. 343 – 353.

105. *Булгаков, Б.И.* Влияние наноразмерных частиц сажи на прочность цементного камня в Ломоносовском возрасте / Б.И. Булгаков, В.Л. Танг, О.В. Александрова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 11. – С. 18 – 22.

106. *Reches, Y.* Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives / Y. Reches // Construction and Building Materials. – 2018. – V. 175. – P. 483 – 495.

107. *Zang, J.* The influence of nano-SiO₂ on the hydration kinetics of portland cement paste / J. Zang, W. Li, X. Shen // Ceramics-Silikáty. – 2019. – V. 63 (1). – P. 86 – 92.

108. *Shao, Q.* Enhancement of nanoalumina on long-term strength of Portland cement and the relation to its influences on compositional and microstructural aspects / Q. Shao, K. Zheng, X. Zhou [et al.] // Cement and Concrete Composites. – 2019. – V. 98. – P. 39 – 48.

109. *Najafi Kani, E.* The effects of Nano-Fe₂O₃ on the mechanical, physical and microstructure of cementitious composites / E. Najafi Kani, A. Hossein Rafiean, A. Alishah [et al.] // Construction and Building Materials. – 2021. – V. 266. – Part B. – P. 121137.

110. *Zhang, R.* Influences of nano-TiO₂ on the properties of cement-based materials: Hydration and drying shrinkage / R. Zhang, X. Cheng, P. Hou [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2015. – V. 81. – P. 35 – 41.

111. *Лабузова, М.В.* Использование фотокаталитического композиционного материала в цементной системе / М.В. Лабузова, Е.Н. Губарева, Ю.Н. Огурцова [и др.] // *Строительные материалы*. – 2019. – № 5. – С. 16 – 21.

112. *Dejaeghere, I.* Influence of nano-clay on rheology, fresh properties, heat of hydration and strength of cement-based mortars / I. Dejaeghere, M. Sonebi, G.D. Schutter // *Construction and Building Materials*. – 2019. – V. 222. – P. 73 – 85.

113. *Nadiv, R.* The critical role of nanotube shape in cement composites / R. Nadiv, M. Shtein, M. Refaeli [et al.] // *Cement and Concrete Composites*. – 2016. – V. 71. – P. 166 – 174.

114. *Артамонова, О.В.* Эффективность применения добавок нанотубулярной морфологии для модифицирования цементных систем / О.В. Артамонова, Г.С. Славчева, М.А. Шведова // *Неорганические материалы*. – 2020. – Т. 56. – № 1. – С. 110 – 116.

115. *Шведова, М.А.* Исследование влияния нанодобавок различной морфологии на кинетику набора прочности цементного камня / М.А. Шведова, О.В. Артамонова // «ЛОМОНОСОВ-2021»: материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, секция «Химия». – Москва, 2021. – С. 1124.

116. *Samchenko, S.V.* Stabilization of carbon nanotubes with superplasticizers based on polycarboxylate resin ethers / S.V. Samchenko, O.V. Zemskova, I.V. Kozlova // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2014. – V. 87. – No. 12. – P. 1872 – 1876.

117. *Суздаев, И.П.* Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов /И.П. Суздаев. – Москва: КомКнига, 2006. – 592 с.

118. *Артамонова, О.В.* Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO_2 для цементных композитов / О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина, И.В. Останкова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – №2 (16). – С. 152 – 162.

119. *Гришина, А.Н.* Влияние рецептурных факторов на геометрические характеристики наноразмерных гидросиликатов цинка / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // Уральский научный вестник. – 2016. – Т. 10. – № 2. – С. 164 – 169.

120. *Шабанова, Н.А.* Химия и технология нанодисперсных оксидов: учеб. пособие для вузов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – Москва: ИКЦ Академкнига, 2006. – 309 с.

121. *Лядова, А.Ю.* Синтез наночастиц гидратированных оксидов Золь-гель методом / А.Ю. Лядова, О.В. Артамонова, М.А. Шведова // «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» - «SOL-GEL 2020». Материалы шестой международной конференции стран СНГ. – Узбекистан, Самарканд, 2021. – С. 12 – 14.

122. *Шведова, М.А.* Определение критической концентрации мицеллообразования наноразмерных гидратированных оксидов, полученных золь-гель методом / М.А. Шведова, А.Ю. Лядова // Химия, физика, механика материалов. – 2020. – № 2(25). – С. 99 – 110.

123. *Artamonova, O.V.* Synthesis and features of formation of hydrated oxides at the nanoscale level / O.V. Artamonova, M.A. Shvedova // In the book of abstracts 4th Edition of International Conference on Catalysis and Green Chemistry. – Japan, Tokyo, 2019. – P. 104.

124. *Юхневский, П.И.* О механизме пластификации цементных композиций добавками / П.И. Юхневский // Строительная наука и техника. – 2010. – № 1 – 2 (28 – 29). – С. 64 – 69.

125. *Aïtcin, P.C.* Science and Technology of Concrete Admixtures / P.C. Aïtcin, R.J. Flatt. – Woodhead Publishing, 2016. – 613 p.

126. *Богданов, Р.Р.* Влияние пластифицирующих добавок на основе эфира поликарбоксилата и полиарила на физико-технические свойства цементных композиций / Р.Р. Богданов, А.В. Пашаев, М.В. Журавлев // Вестник Технологического университета. – 2018. – Т. 21. – № 11. – С. 45 – 49.

127. *Тарасов, В.Н.* Оценка эффективности применения поликарбоксилатных суперпластификаторов для производства бетона / В.Н. Тарасов, Б.В. Гусев, С.Ю. Петрунин [и др.] // Вестник науки и образования Северо-Запада России. – 2018. – Т.4. – №1. – С. 1 – 12.

128. Фирма «BASF Строительные системы» [Электронный ресурс]. – 2021. – URL: http://www.know-house.ru/infotek/inf_pdf/19_basf_39.pdf (дата обращения 25.10.2021 г.)

129. Sika Group [Электронный ресурс]. – <https://rus.sika.com/ru/stroitelstvo/dobavki-v-beton/zhelezobetonnye-izdeliya/51118/51124.html> (дата обращения 25.10.2021 г.)

130. Бетонная индустрия. Обзор технических решений в области бетонных смесей и бетона [Электронный ресурс] – 2021. – URL: <https://www.mc-bauchemie.ru/assets/downloads/products/ru-RU/katalogi/Tovarniy%20beton.pdf> (дата обращения 25.10.2021 г.)

131. *Тарасов, В.Н.* Отечественные поликарбоксилатные суперпластификаторы производства ООО "НПП "Макромер" для бетона, гипса и строительных смесей / В.Н. Тарасов, В.С. Лебедев // Технологии бетонов. – 2015. – № 1-2. – С. 16 – 18.

132. *Красинникова, Н.М.* Структурообразование цементного камня с полифункциональной добавкой / Н.М. Красинникова, Р.Р. Кашапов, Н.М. Морозов [и др.] // Строительные материалы. – 2016. – № 5. – С. 66 – 69.

133. *Fernández, J.M.* Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars / J.M. Fernández, A. Duran, I. Navarro-Blasco [et al.] // Cement and Concrete Research. – 2013. – V. 43. – P. 12 – 24.

134. *Artamonova, O.V.* Synthesis of complex additives based on SiO₂ nanoparticles to modify of cement stone / O.V. Artamonova, O.R. Sergutkina, M.A. Shvedova // Abstracts of International Conference “Functional Materials” ICFM’2013. – Ukraine, Crimea, Partenit, 2013. – P. 428.

135. *Артамонова, О.В.* Исследование влияния различных суперпластификаторов на процесс синтеза наноразмерных частиц в системе SiO₂ – H₂O / О.В. Артамонова, М.А. Шведова // «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах», ФАГРАН-2015: материалы VII Всероссийской конференции. – Воронеж, 2015. – С. 160 – 162.

136. *Артамонова, О.В.* Исследование влияния типа и дозировки суперпластификатора на устойчивость комплексной нанодобавки на основе SiO₂ / О.В. Артамонова, М.А. Шведова, И.В. Останкова [и др.] // Химия, физика и механика материалов. – 2018. – С. 46 – 55.

137. *Шведова, М.А.* Эффективность модифицирования цементных систем нанодобавкой на основе SiO₂ и суперпластификатора / М.А. Шведова, О.В. Артамонова, И.В. Останкова // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. – 2021. – № 3 (48). – С. 83 – 93.

138. *Артамонова, О.В.* Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография / О.В. Артамонова; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет. – Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. – 100 с.

139. *Пустовгар, А.П.* Эффективность использования дисперсного армирования бетонов и строительных растворов полипропиленовой и базальтовой фиброй / А.П. Пустовгар, А.Ю. Абрамова, Н.Е. Ерёмкина // Технологии бетонов. – 2019. – № 7 – 8 (156 – 157). – С. 34 – 42.

140. *Баранова, А.А.* Дисперсное армирование ячеистого и мелкозернистого бетонов на основе микрокремнезема / А.А. Баранова, А.А. Боброва //

Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. – 2019. – Т. 9. – № 4 (31). – С. 694 – 703.

141. *Shaik, F. U. A.* Performance evaluation of Ultrahigh performance fibre reinforced concrete – A review / F.U.A. Shaikh, S. Lular, H.S. Arel [et al.] // Construction and Building Materials. – 2020. – V. 232. – P. 117152.

142. *Чернышов, Е.М.* Идентификация эволюционного маршрута формирования цементной системы твердения при микро- и наномодифицировании / Е.М. Чернышов, О.В. Артамонова, М.А. Шведова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2021. – № 11. – С. 73 – 82.

143. *Королев, Е.В.* Нанотехнология в строительном материаловедении / Е.В. Королев // Вестник МГСУ. – 2017. – Т. 12. – № 7 (106). – С. 711 – 717.

144. *Шведова, М.А.* Исследование фазового состава и прочностных характеристик цементного камня, модифицированного комплексными нанодобавками / М.А. Шведова // «ЛОМОНОСОВ-2015» [Электронный ресурс]: Материалы Международного молодежного научного форума. – Москва, 2015. – URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm (дата обращения 28.02.2022 г.)

145. *Артамонова, О.В.* Исследование микроструктуры цементного камня, модифицированного комплексными нанодобавками / О.В. Артамонова, Г.С. Славчева, М.А. Шведова // Научный вестник Воронежского ГАСУ, серия «Физико-химические проблемы строительного материаловедения». – 2015. – №1 (10). – С. 80 – 86.

146. *Абдурагимов, М.В.* Наномодифицирование цементных систем твердения комплексной органо-минеральной добавкой на основе SiO_2 / М.В. Абдурагимов, О.В. Артамонова, М.А. Шведова // Материалы XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, 2019. – Т. 26. – С. 521.

147. *Дыкин, И.В.* Многоуровнево-модифицированные цементные системы / И.В. Дыкин, Е.Г. Величко, А.В. Еремин // Вестник гражданских инженеров. – 2016. – № 4 (57). – С. 111 – 114.

148. *Гуриенко, Н.С.* Полифункциональная добавка с ультрадисперсным микрокремнеземом для цементного бетона / Н.С. Гуриенко, Э.И. Батяновский // Проблемы современного бетона и железобетона. – 2018. – № 10. – С. 135 – 154.

149. *Зотов А.Н.* Оптимизация составов и прогнозирование прочностных свойств модифицированных фибробетонов // Национальная Ассоциация Ученых. – 2015. – № 2-4 (7). – С. 115 – 118.

150. *Низина, Т.А.* Экспериментальные исследования дисперсно-армированных мелкозернистых бетонов / Т.А. Низина, А.С. Балыков, А.С. Сарайкин // Академический вестник УралНИИпроект РААСН. – 2015. – № 4. – С. 91 – 95.

151. *Демьянова, В.С.* Мелкозернистые реакционно-порошковые дисперсноармированные бетоны с использованием металлокорда / В.С. Демьянова, Р.А. Дярькин, А.Д. Гусев // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 3. – С. 57 – 59.

152. ГОСТ 31108-2016 Цементы общестроительные. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2016. – 15 с.

153. ГОСТ 23732-2011 Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2012. – 16 с.

154. ГОСТ 13078-81 Стекло натриевое жидкое. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2005. – 15 с.

155. *Шведова, М.А.* Получение наноразмерной системы SiO_2 – суперпластификатор Sika[®] ViscoCrete[®] 20 HE в присутствии соляной кислоты / М.А. Шведова // «Физико-химия и технология неорганических материалов». Материалы XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – Москва, 2014. – С. 430 – 432.

156. Nanocyl [сайт]. – 2022. – URL: <http://www.nanocyl.com> (дата обращения 20.04.15 г.)

157. ГОСТ 50418-92 Силикат натрия растворимый. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1993. – 28 с.

158. ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2007. – 12 с.

159. ГОСТ 3118-77 Кислота соляная. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 14 с.

160. ГОСТ 8736-2014 Песок для строительных работ. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2019. – 11 с.

161. ГОСТ 32761-2014 Дороги автомобильные общего пользования. Порошок минеральный. Технические требования. – М.: Стандартинформ, 2014. – 14 с.

162. *Славчева, Г.С.* Строительная 3D-печать: оперативный метод контроля реологических характеристик смесей / Г.С. Славчева, Е.А. Бритвина, А.И. Ибряева // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. – 2019. – № 4 (41). – С. 134 – 143.

163. *Lu, B.* A systematical review of 3D printable cementitious materials / B. Lu, Y. Weng, M. Li [et al.] // Construction and Building Materials. – 2019. – V. 207. P. 477 – 490.

164. *Chandra Paul, S.* Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction / S. Chandra Paul., Y.W. Daniel Tay, B. Panda [et al.] // Archives of Civil and Mechanical Engineering. – 2018 – V. 1(18). P. 311–319.

165. *Славчева, Г.С.* Исследование влияния добавок-электролитов на пластичность и структурную прочность цементных смесей для строительной 3D-печати / Г.С. Славчева, О.В. Артамонова, М.А. Шведова [и др.] // Химия, физика и механика материалов. – 2019. – № 1 (20). – С. 25 – 41.

166. JCPDS – International Centre for Diffraction Data [Электронный ресурс]. – USA, 1987 – 1995.

167. *Bullard, J.W.* Mechanisms of Cement Hydration / J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston // *Cement & Concrete Research*. – 2011. – V. 41. – P. 1208 – 1223.

168. ГОСТ 12730.3-2020 Бетоны. Метод определения водопоглощения – М.: Стандартинформ. – 2021. – 4 с.

169. ГОСТ 10060-2012 Бетоны. Методы определения морозостойкости. – М.: Стандартинформ. – 2018. – 18 с.

170. ГОСТ 24544-2020 Бетоны. Методы определения деформаций усадки и ползучести. – М.: Стандартинформ. – 2021. – 24 с.

171. ГОСТ 310.1-76 Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 11 с.

172. *Бурмистров, В.В.* Краткая теория погрешностей учеб. пособие для вузов / В.В. Бурмистров – Коломна: «Риза», 2008. – 52 с.

173. *Руди, Д.Ю.* Грубая погрешность и критерии их исключения / Д.Ю. Руди, М.В. Попова, С.И. Петров // Эффективное и качественное снабжение и использование электроэнергии (ЭКСИЭ'05). Материалы 5-й международной научно-практической конференции в рамках специализированного форума «Expo Build Russia». – Омск, 2016. – С. 179-181.

174. *Шведова, М.А.* Нано- и микромодифицирование цементного камня комплексными добавками на основе SiO_2 / М.А. Шведова, О.В. Артамонова, А.Ю. Ракитянская // Вестник гражданских инженеров. – 2021. – №6(89). – С. 105 – 114.

175. *Шведова, М.А.* Исследование экструдированности и формоустойчивости цементных смесей, модифицированных микро-, нанодобавками на основе SiO_2 // Современные строительные материалы и технологии. Материалы III международной конференции. – Калининград, 2021. – С. 132 – 140.

176. *Шведова, М.А.* Исследование процессов структурообразования и гидратации цементных систем твердения при нано- и микромодифицировании химическими добавками на основе SiO_2 / М.А. Шведова // Современная наука: теория, методология, практика. Материалы III-ей Всероссийской (на-

циональной) научно-практической конференции. – Тамбов, 2021. – С. 200 – 203.

177. *Горев, Д.С.* Нанокремнезем на основе гидротермальных растворов: характеристики, результаты повышения прочности мелкозернистого бетона / Д.С. Горев, В.В. Потапов, Т.С. Горева // Современные наукоемкие технологии. – 2018. – № 8. – С. 54 – 58.

178. *Урханова, Л.А.* Модифицированный бетон с нанодисперсными добавками / Л.А. Урханова, С.А. Лхасаранов, С.П. Бардаханов // Строительные материалы. – 2014. – № 8. – С. 52 – 55.

179. *Плугин, А.Н.* Коллоидно-химические основы прочности и долговечности бетона и конструкций / А.Н. Плугин, А.А. Плугин // Строительные материалы. – 2007. – № 7. – С. 68 – 71.

180. *Макридин, Н.И.* Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня. Часть 1 / Н.И. Макридин, И.Н. Максимова, Ю.В. Овсяюкова // Строительные материалы. – 2010. – № 10. – С. 74 – 77.

181. *Макридин, Н.И.* Изменение конструкционной прочности модифицированной структуры цементного камня во времени / Н.И. Макридин, И.Н. Максимова, Ю.В. Овсяюкова // Региональная архитектура и строительство. – 2011. – № 2. – С. 36 – 41.

182. *Макридин, Н.И.* Фазовый состав и механические свойства модифицированной структуры цементного камня многолетнего твердения / Н.И. Макридин, О.В. Тараканов, И.Н. Максимова [и др.] // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2013. – № 31-2 (50). – С. 136 – 143.

183. *Шведова, М.А.* Особенности прочности и долговечности цементного камня, модифицированного различными нанодобавками / М.А. Шведова, О.В. Артамонова // Материалы четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». – Москва, 2018. – С. 537 – 541.

184. *Шведова, М.А.* Влияние комплексного наномодификатора на фазовый состав и прочностные характеристики цементных систем при длительном твердении / М.А. Шведова, О.В. Артамонова // В сборнике «ЛОМОНОСОВ-2020». Материалы XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Москва, 2020. – С. 1509.

185. *Артамонова, О.В.* Особенности структурообразования наномодифицированных цементных систем при длительном твердении / О.В. Артамонова, М.А. Шведова // Строительное материаловедение: настоящее и будущее [Электронный ресурс]. Материалы II Всероссийской научной конференции, посвящённой столетнему юбилею Московского государственного строительного университета МИСИ – МГСУ. - Москва, 2021. – С. 62 – 67.

186. *Мчедлов-Петросян, О.П.* Термодинамика и термохимия цемента / О.П. Мчедлов-Петросян, В.И. Бабушкин // Шестой Международный конгресс по химии цемента. Труды. – Москва: Стройиздат, 1976. – Т.2. – С. 4 – 16.

187. *Шведова, М.А.* Исследование влияния многокомпонентной добавки на структурообразование и твердение цементных композитов / М.А. Шведова, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2022. – Т. 24. – № 1. – С. 56 – 61.

188. *Самченко, С.В.* Свойства цементных композитов на основе известняка в зависимости от его гранулометрического состава / С.В. Самченко, О.В. Александрова, А.Ю. Гуркин // Вестник МГСУ. – 2020. – Т. 15. – № 7. – С. 999 – 1006.

189. *Шейнфельд, А.В.* Особенности формирования иерархической микро- и наноструктуры цементных систем с комплексными органоминеральными модификаторами / А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 2016. – № 2. – С. 16-21.

190. ГОСТ 310.3-76 Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема – М.: ИПК Издательство стандартов. – 2003. – 11 с.

191. *Акулова, И.И.* Оценка конкурентоспособности строительных материалов и изделий: обоснование и апробация методики на примере цементов / И.И. Акулова, Г.С. Славчева // Жилищное строительство. – 2017. № 7. С. 9 – 12.

192. *Славчева, Г.С.* Концепция и эффективность применения 3D-печати для дизайна городской среды // Славчева Г.С., Акулова И.И., Вернигора И.В. // Жилищное строительство. – 2020. – № 3. – С. 49-55.

193. *Akulova, I.I.* Methodical approach to calculation of the maintenance cost for 3D built printing equipment / Akulova I.I., Slavcheva G.S. // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Science and Technology Conference "FarEastCon 2019". – 2020. –P. 052056.

Патенты на изобретение «Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати»

А.1 Патент на изобретение № 2729086 «Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати»



А.2 Патент на изобретение № 2729220 «Двухфазная смесь на основе цемента
для композитов в технологии строительной 3D-печати»



Результаты рентгенодифрактометрических исследований модельных
цементных систем

Таблица Б.1 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований
системы «цемент – вода – суперпластификатор»
(продолжительность твердения 28 суток)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 θ	I	I _{отн}	d	2 θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
18.14	258.4	69	4.89	18.02	50	4.92	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
23.01	60.3	16	3.87	22.85	30	3.90	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
26.72	372.4	100	3.34	26.52	100	3.36	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
				26.69	50	3.34	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
28.78	88.5	24	3.10	28.70	25	3.11	Ca(OH) ₂	1-1079
				29.57	44	3.02	3CaO·SiO ₂	1-1024
29.48	276.5	74	3.03	29.18	100	3.06	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
				29.57	20	3.02	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
				29.28	100	3.05	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				32.28	228.1	61	2.77	32.31
32.64	311.9	84	2.74	32.56	100	2.75	3CaO·SiO ₂	1-1024
33.84	67.9	18	2.65	33.82	10	2.65	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
				33.51	40	2.67	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
34.17	332.1	89	2.62	34.09	100	2.63	Ca(OH) ₂	1-1079
34.42	199	53	2.61	34.35	75	2.61	3CaO·SiO ₂	1-1024
38.80	64.7	17	2.32	40.83	30	2.21	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				39.34	40	2.29	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
41.32	209	56	2.18	41.41	50	2.18	3CaO·SiO ₂	1-1024
				42.22	30	2.14	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
45.86	45.4	12	1.98	45.58	20	1.99	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
46.84	52.9	14	1.94	46.82	20	1.94	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
47.10	144.1	39	1.93	47.08	50	1.93	Ca(OH) ₂	1-1079
50.80	111.6	30	1.80	50.41	60	1.81	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
51.69	199.8	54	1.77	51.02	40	1.79	Ca(OH) ₂	1-1079
				51.95	38	1.76	3CaO·SiO ₂	1-1024
54.45	60.8	16	1.69	54.27	30	1.69	Ca(OH) ₂	1-1079
56.49	52.5	14	1.63	56.45	31	1.63	3CaO·SiO ₂	1-1024
59.97	45.5	12	1.54	60.08	10	1.54	3CaO·SiO ₂	1-1024
				60.51	30	1.53	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
				60.51	30	1.53	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
62.37	64.7	17	1.49	62.31	20	1.49	Ca(OH) ₂	1-1079

Таблица Б.2 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований
системы «цемент – вода – суперпластификатор – метаксаолин»
(продолжительность твердения 28 суток)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 Θ	I	I _{отн}	d	2 Θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
18.09	240.9	68	4.90	17.99	50	4.93	Ca(OH) ₂	1-1079
				18.02	50	4.92	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
22.95	86.9	25	3.88	22.74	20	3.91	3CaO·Al ₂ O ₃ ·xH ₂ O	2-83
				23.41	20	3.84	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
28.69	39.9	11	3.11	28.70	25	3.11	Ca(OH) ₂	1-1079
29.45	351.9	100	3.03	29.57	44	3.02	3CaO·SiO ₂	1-1024
				29.28	100	3.05	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				29.67	100	3.01	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				29.57	40	3.02	3CaO·Al ₂ O ₃ ·xH ₂ O	2-83
30.09	67.2	19	2.97	29.79	40	2.99	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
31.03	65.8	19	2.88	31.09	40	2.87	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
32.23	254.9	72	2.78	32.19	60	2.78	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				32.30	100	2.77	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
32.58	215.4	61	2.75	32.56	100	2.75	3CaO·SiO ₂	1-1024
33.06	113.5	32	2.71	33.18	40	2.70	3CaO·Al ₂ O ₃ ·xH ₂ O	2-83
33.52	61.1	17	2.67	33.51	40	2.67	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
34.09	344.3	98	2.63	34.09	100	2.63	Ca(OH) ₂	1-1079
34.38	184.3	52	2.61	34.42	20	2.61	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
				34.35	75	2.61	3CaO·SiO ₂	1-1024
39.39	40.1	11	2.29	39.16	8	2.30	3CaO·SiO ₂	1-1024
40.87	50.2	14	2.21	41.02	20	2.20	3CaO·Al ₂ O ₃ ·xH ₂ O	2-83
				40.83	30	2.21	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
41.28	92.2	26	2.19	41.41	50	2.18	3CaO·SiO ₂	1-1024
				40.92	10	2.20	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
47.10	127.9	36	1.93	47.08	50	1.93	Ca(OH) ₂	1-1079
				47.55	20	1.91	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
				47.08	40	1.93	3CaO·Al ₂ O ₃ ·xH ₂ O	2-83
51.75	80.8	23	1.77	51.02	40	1.79	Ca(OH) ₂	1-1079
				51.95	38	1.76	3CaO·SiO ₂	1-1024
56.60	39.1	11	1.63	56.45	20	1.63	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
59.96	47.6	14	1.54	60.08	10	1.54	3CaO·SiO ₂	1-1024
				60.73	10	1.52	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
				60.51	30	1.53	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
62.46	62.3	18	1.49	62.31	20	1.49	Ca(OH) ₂	1-1079
				62.50	10	1.48	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
				61.85	20	1.50	3CaO·Al ₂ O ₃ ·xH ₂ O	2-83
				62.78	31	1.48	3CaO·SiO ₂	1-1024

Таблица Б.3 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода – суперпластификатор – жидкое стекло» (продолжительность твердения 28 суток)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 Θ	I	I _{отн}	d	2 Θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
18.14	307.1	82	4.89	17.99	50	4.93	Ca(OH) ₂	1-1079
				18.02	50	4.92	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
23.08	76.9	21	3.85	23.28	20	3.82	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
28.79	86	23	3.10	28.70	25	3.11	Ca(OH) ₂	1-1079
29.50	375	100	3.03	29.57	44	3.02	3CaO·SiO ₂	1-1024
				29.57	100	3.02	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				29.28	100	3.05	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				29.38	100	3.04	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
32.29	290.4	77	2.77	32.31	100	2.77	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
				32.08	60	2.79	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				31.96	80	2.80	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
32.66	229.4	61	2.74	32.56	100	2.75	3CaO·SiO ₂	1-1024
34.15	321.2	86	2.63	34.09	100	2.63	Ca(OH) ₂	1-1079
34.42	291.2	78	2.61	34.35	75	2.61	3CaO·SiO ₂	1-1024
				34.42	20	2.61	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
38.85	53.2	14	2.32	38.30	40	2.35	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
39.53	40.3	11	2.28	39.16	8	2.30	3CaO·SiO ₂	1-1024
41.34	127.2	34	2.18	41.41	50	2.18	3CaO·SiO ₂	1-1024
				40.83	30	2.21	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
47.11	168	45	1.93	47.08	50	1.93	Ca(OH) ₂	1-1079
				47.87	80	1.90	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				47.87	80	1.90	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
50.80	99.1	26	1.80	50.47	40	1.81	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
				50.41	20	1.81	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				51.71	60	1.80	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
51.75	128.2	34	1.77	51.02	40	1.79	Ca(OH) ₂	1-1079
				51.32	60	1.78	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				51.95	38	1.76	3CaO·SiO ₂	1-1024
54.43	56	15	1.69	54.27	30	1.69	Ca(OH) ₂	1-1079
				53.69	20	1.71	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
56.61	90.1	24	1.63	56.45	31	1.63	3CaO·SiO ₂	1-1024
				56.07	20	1.64	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				56.83	40	1.62	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				55.34	60	1.66	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				56.91	40	1.62	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
59.96	40.9	11	1.54	60.08	10	1.54	3CaO·SiO ₂	1-1024
62.27	66.1	18	1.49	62.31	20	1.49	Ca(OH) ₂	1-1079
				62.50	10	1.48	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199

Таблица Б.4 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований
 системы «цемент – вода – суперпластификатор – КНД»
 (продолжительность твердения 28 суток)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 θ	I	I _{отн}	d	2 θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
18.26	336.2	60	4.86	18.02	50	4.92	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				18.33	40	4.84	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-649
23.21	43.6	8	3.83	23.59	10	3.77	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
26.90	210.6	38	3.31	26.69	50	3.34	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				27.10	40	3.29	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
				27.10	40	3.29	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-649
28.92	92.8	17	3.09	29.18	100	3.06	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
				29.18	80	3.06	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-649
29.64	267.7	48	3.01	29.57	44	3.02	3CaO·SiO ₂	1-1024
				29.79	40	2.99	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
				29.28	100	3.05	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
30.29	75.1	13	2.95	30.08	80	2.97	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
				30.40	100	2.94	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-649
32.43	559.9	100	2.76	32.30	100	2.77	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
32.80	236	42	2.73	32.56	100	2.75	3CaO·SiO ₂	1-1024
33.46	70.5	13	2.68	33.51	40	2.67	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
33.72	53.5	10	2.66	33.82	10	2.65	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
34.06	80.5	14	2.63	34.42	20	2.61	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
34.56	234.9	42	2.60	34.35	75	2.61	3CaO·SiO ₂	1-1024
38.98	84.7	15	2.31	38.99	50	2.31	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
41.48	135	24	2.18	41.41	50	2.18	3CaO·SiO ₂	1-1024
				40.92	10	2.20	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
47.38	171.4	31	1.92	47.55	20	1.91	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
50.36	418.9	75	1.81	49.82	70	1.83	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				50.47	40	1.81	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
				50.12	60	1.82	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-649
				49.82	90	1.83	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
51.88	131.8	24	1.76	51.95	38	1.76	3CaO·SiO ₂	1-1024
56.73	54	10	1.62	56.45	31	1.63	3CaO·SiO ₂	1-1024
60.12	65.5	12	1.54	60.51	30	1.53	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				60.73	10	1.53	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O	12-199
				60.51	30	1.53	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13

Результаты исследования самопроизвольного структурообразования
наномодифицированных цементных систем при продолжительном твердении

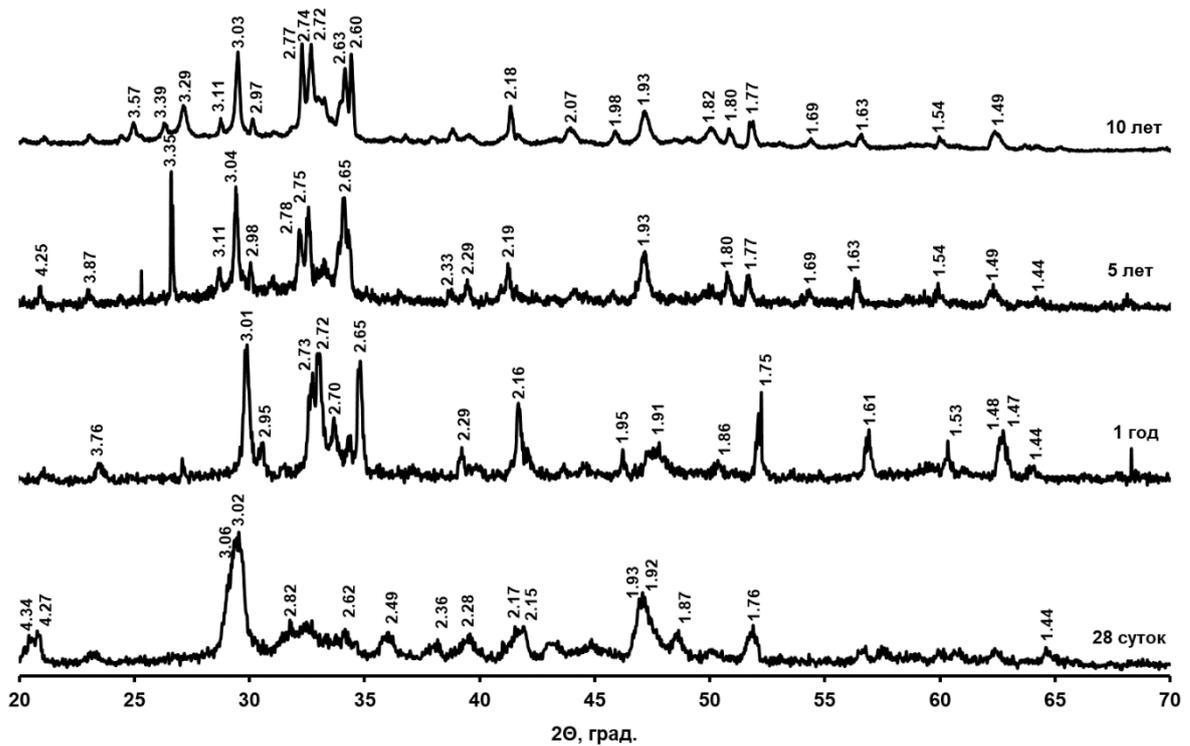


Рисунок В.1 – Рентгенограммы цементной системы «цемент – вода – УНТ» при продолжительности ее твердения до 10 лет

$x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.06, 2.80, 2.65, 2.14, 2.06$); $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.24, 3.01, 2.78, 2.50, 1.89$);
 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($d = 2.92, 2.75, 1.93, 1.86, 1.75$); $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.33, 3.04, 2.92, 1.88, 1.77$);
 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.90, 2.69, 2.23, 1.93, 1.66$); $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.27, 3.65, 3.07, 2.65, 1.84$);
 $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.05, 2.74, 2.31, 2.21, 1.92$); $2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.36, 2.65, 2.29, 2.06, 1.81$); $\text{Ca}(\text{OH})_2$
($d = 3.11, 2.63, 1.93, 1.79, 1.49$); $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.90, 3.02, 2.79, 1.62, 1.54$)

Таблица В.1 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода – УНТ»

Продолжительность твердения	Химический состав / морфология фаз
28 суток	$x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ / аморфно-кристаллические пластинки, иглы и волокна неправильной формы; $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / волокнистые или пластинчатые кристаллы; $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / иглы; $3(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / волокна;
1 год	$x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ / аморфно-кристаллические пластинки, иглы и волокна неправильной формы; $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / иглы, волокна; $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / иглы; $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / длинные игольчатые кристаллы, короткие призмы
5 лет	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / иглы, волокна; $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / слабозакристаллизованные округлые частицы или пластинки; $2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / иглы, волокна; $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / длинные игольчатые кристаллы, удлиненные призмы; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / пластинчато-призматические кристаллы
10 лет	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / волокнистые или пластинчатые кристаллы; $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / волокнистые агрегаты; $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ / иглы, волокна; $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / слабозакристаллизованные округлые частицы или пластинки; $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / длинные игольчатые кристаллы, удлиненные призмы; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / пластинчато-призматические кристаллы

Таблица В.2 – Кинетика гидратации и прочность системы «цемент – вода – УНТ» при продолжительности ее твердения до 10 лет

Продолжительность твердения	28 суток	1 год	3 года	5 лет	10 лет
Степень гидратации (C_2 , %)	89	91	92	91	96
Предел прочности при сжатии ($R_{сж.}$, МПа)	80	103	112	121	131

Таблица В.3– Результаты рентгенодифрактометрических исследований систем «цемент – вода – УНТ» (продолжительность твердения 28 суток)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2θ	I	$I_{отн}$	d	2θ	$I_{отн}$	d	Модификация	№ карт.
20.46	116.2	15.38	4.34	20.90	40	4.25	$3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$	3 – 728
20.8	146.2	19.44	4.27	21.05	40	4.22	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	3 – 594
29.13	488	64.6	3.06	28.70	25	3.11	$Ca(OH)_2$	1 – 1079
				29.08	100	3.07	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$	6 – 359
				29.08	80	3.07	$3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$	3 – 728
				29.38	100	3.04	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	3 – 594
29.51	755.4	100	3.02	29.47	60	3.03	$3CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$	3 – 674
				29.57	44	3.02	$3CaO \cdot SiO_2$	1 – 1024
				30.08	80	2.97	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$	6 – 359
31.68	102	13.5	2.82	31.73	100	2.82	$3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$	3 – 728
				31.50	60	2.84	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	3 – 594
				31.96	80	2.80	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$	6 – 359
39.47	102.8	13.6	2.28	39.52	70	2.28	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$	6 – 359
				39.52	80	2.28	$3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$	3 – 728
41.55	143.2	18.95	2.17	41.41	50	2.18	$3CaO \cdot SiO_2$	1 - 1024
41.88	166.2	22	2.15	41.61	40	2.17	$3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$	3 – 728
				42.02	60	2.15	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$	6 – 359
46.64	229	30.31	1.94	45.34	60	2.00	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$	6 – 359
46.9	209.1	27.68	1.93	47.08	50	1.93	$Ca(OH)_2$	1 – 1079
				47.60	20	1.91	$3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$	3 – 728
47.17	224.8	29.75	1.92	47.87	80	1.90	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	3 – 594
48.54	118.4	15.67	1.87	48.41	80	1.88	$3CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$	3 – 674
51.79	169.3	22.41	1.76	50.71	60	1.80	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	3 – 594
				51.02	40	1.79	$Ca(OH)_2$	1 – 1079
				51.63	80	1.77	$3CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$	3 – 674
64.58	78.5	10.39	1.44	64.23	20	1.45	$Ca(OH)_2$	1 – 1079
				64.73	20	1.44	$3CaO \cdot SiO_2$	1 – 1024
				64.73	40	1.44	$3CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$	3 – 674

Таблица В.4 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода – УНТ» (продолжительность твердения 1 год)

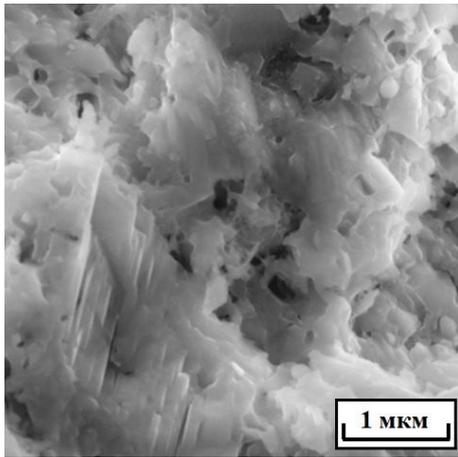
Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 θ	I	I _{отн}	d	2 θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
29.66	575.7	100	3.01	29.67	100	3.01	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-507
				29.18	100	3.06	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
				29.67	100	3.01	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
30.28	169.7	29	2.95	30.08	80	2.97	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
32.78	243.7	42	2.73	32.68	10	2.74	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-507
				32.19	60	2.78	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
35.01	187.9	33	2.56	34.91	80	2.57	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				34.49	10	2.60	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-507
39.35	74.4	13	2.29	39.34	20	2.29	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-507
41.86	202.2	35	2.16	42.22	60	2.14	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				42.22	30	2.14	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
				42.64	20	2.12	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				41.41	10	2.18	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-507
46.41	69.2	12	1.95	46.82	30	1.94	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				45.58	30	1.99	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
47.92	100	17	1.90	48.14	20	1.89	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				48.69	20	1.87	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				47.84	10	1.90	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-507
52.27	130.5	23	1.75	52.27	40	1.75	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				52.27	30	1.75	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-507
57.13	96.8	17	1.61	56.83	20	1.62	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				56.45	20	1.63	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				56.87	10	1.62	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-507
60.38	70.4	12	1.53	60.07	20	1.54	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				60.51	30	1.53	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
62.77	101.7	18	1.48	61.94	10	1.49	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-507

Таблица В.5 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода – УНТ» (продолжительность твердения 5 лет)

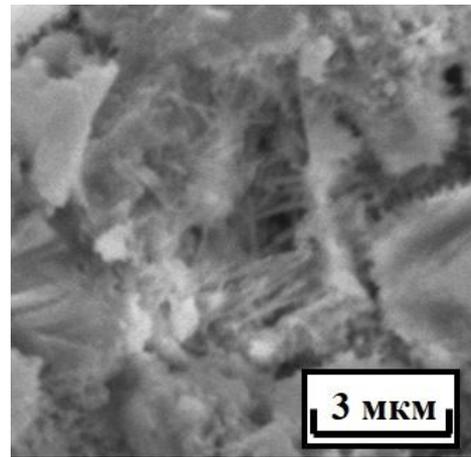
Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 θ	I	I _{отн}	d	2 θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
20.72	132.3	8	4.29	20.90	40	4.25	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
26.51	666.5	38	3.36	26.69	50	3.34	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				26.53	100	3.36	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
29.24	1741.3	100	3.05	29.57	100	3.02	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				29.28	100	3.05	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
30.86	91.4	5	2.90	30.62	20	2.92	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
32.00	309.1	18	2.80	32.08	60	2.79	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				32.08	90	2.79	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
32.39	342.8	20	2.76	32.68	100	2.74	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
33.29	118.7	7	2.69	33.56	50	2.67	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
				33.56	30	2.67	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
34.16	225	13	2.62	34.09	100	2.63	Ca(OH) ₂	1-1079
				35.77	60	2.51	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
35.78	141.9	8	2.51	35.63	20	2.52	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
				35.48	30	2.53	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				38.99	50	2.31	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
39.2	223.6	13	2.30	39.35	40	2.29	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
				42.64	20	2.12	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
42.95	170.2	10	2.11	43.07	40	2.10	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
				47.08	50	1.93	Ca(OH) ₂	1-1079
47.09	129.3	7	1.93	46.83	20	1.94	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
				46.82	30	1.94	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				47.24	50	1.92	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
47.36	208.9	12	1.92	47.24	50	1.92	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
48.26	209.5	12	1.89	47.87	80	1.90	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
51.50	70.4	4	1.77	51.32	60	1.78	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				51.02	40	1.79	Ca(OH) ₂	1-1079
57.20	69.5	4	1.61	56.83	20	1.62	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
62.15	69.2	4	1.49	62.31	20	1.49	Ca(OH) ₂	1-1079

Таблица В.6 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода – УНТ» (продолжительность твердения 10 лет)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 θ	I	I _{отн}	d	2 θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
24.94	553.8	13	3.57	24.73	30	3.60	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
27.13	1030.5	24	3.29	27.36	40	3.26	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
28.75	519.4	12	3.11	28.70	25	3.11	Ca(OH) ₂	1-1079
29.48	2754	63	3.03	29.58	80	3.02	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
				29.28	50	3.05	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
				29.57	100	3.02	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				29.28	100	3.05	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				29.58	30	3.02	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				29.08	100	3.07	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
32.28	3162.3	100	2.77	32.44	80	2.76	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
				32.08	60	2.79	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				31.96	80	2.80	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				32.08	90	2.79	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
32.66	2975.7	68	2.74	33.05	40	2.71	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
				32.68	100	2.74	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
33.25	995.9	23	2.69	33.56	40	2.67	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
				33.56	30	2.67	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
34.15	2343	54	2.63	34.09	50	2.63	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
				33.83	20	2.65	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
				34.09	100	2.63	Ca(OH) ₂	1-1079
34.43	3202.8	73	2.60	34.91	80	2.57	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				34.63	50	2.59	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
41.34	1379.8	32	2.18	40.45	70	2.23	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
				40.83	50	2.21	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
				42.23	60	2.14	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				40.83	30	2.21	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
43.82	349.2	8	2.07	43.07	10	2.10	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
47.17	935.3	21	1.93	47.08	60	1.93	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
				46.83	30	1.94	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
50.13	425.7	10	1.82	50.42	20	1.81	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
50.84	558.8	13	1.80	50.72	10	1.80	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
51.75	1332.9	31	1.77	52.27	60	1.75	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
				51.33	60	1.78	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				53.93	40	1.75	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				52.08	30	1.76	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
				51.02	40	1.79	Ca(OH) ₂	1-1079
56.48	361	8	1.63	56.11	20	1.64	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
				56.83	20	1.62	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
60.02	375.6	9	1.54	60.51	20	1.53	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
				60.08	20	1.54	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
62.35	563.3	13	1.49	61.85	10	1.50	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
				62.31	20	1.49	Ca(OH) ₂	1-1079



а)



б)

Рисунок В.2 – Микрофотографии цементной системы, модифицированной УНТ ($В/Ц = 0,27$) (данные СЭМ). Обозначено: а – продолжительность твердения 28 суток; б – продолжительность твердения 10 лет)

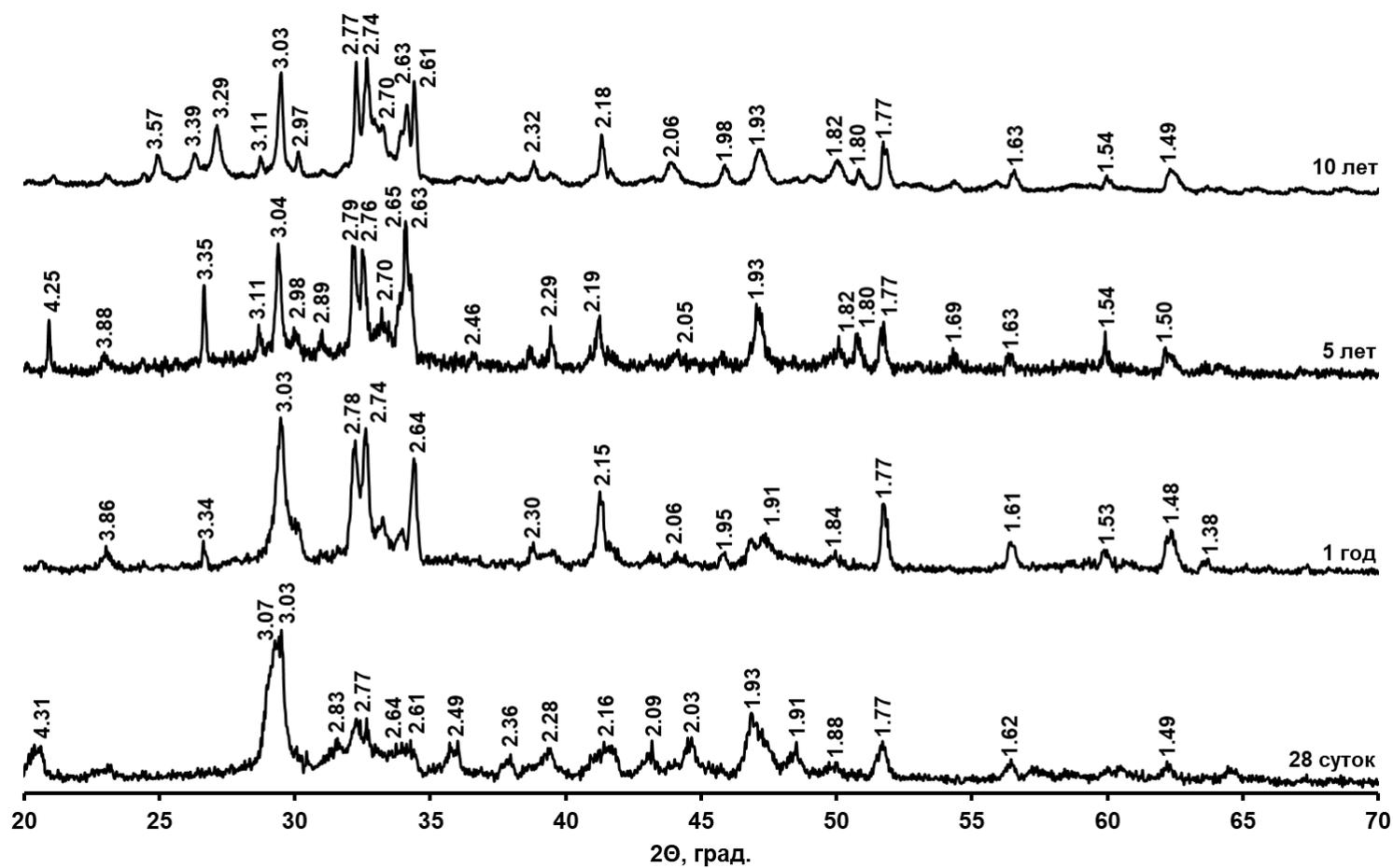


Рисунок В.3 – Рентгенограммы цементной системы «цемент – вода» при продолжительности ее твердения до 10 лет

Таблица В.7 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода» (продолжительность твердения 28 суток)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 Θ	I	I _{отн}	d	2 Θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
20.58	146.2	20	4.31	20.95	40	4.24	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
29.04	502.2	69	3.07	29.18	100		xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
29.42	727	100	3.03	29.38	100	3.04	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				29.67	100	3.01	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
31.52	155.8	21	2.83	31.50	60	2.84	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
32.20	258.9	36	2.77	32.19	60	2.78	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
				31.96	80	2.80	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
32.63	187.7	26	2.74	33.18	60	2.71	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
33.94	169.3	23	2.64	33.82	10	2.65	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
35.95	98	13	2.49	35.92	60	2.50	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
				36.37	60	2.47	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
39.42	93.1	13	2.28	40.44	80	2.23	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
41.62	162.4	22	2.16	42.22	30	2.14	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
43.09	109.6	15	2.09	43.95	20	2.06	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
				42.64	20	2.12	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
44.57	170.7	23	2.03	45.10	40	2.01	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
46.84	294.5	41	1.94	45.58	30	1.99	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
47.34	129.4	18	1.91	47.87	80	1.90	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
48.41	117.5	16	1.88	48.69	20	1.87	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
51.63	190.9	26	1.77	51.63	60	1.77	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
56.47	117.3	16	1.62	56.45	20	1.63	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611

Таблица В.8 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода» (продолжительность твердения 1 год)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 Θ	I	I _{отн}	d	2 Θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
26.56	114.5	30	3.34	26.52	100	3.36	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
30.18	377.1	100	3.03	29.38	100	3.04	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				29.18	100	3.06	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
				29.67	100	3.01	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
30.36	183.7	49	2.94	30.08	80	2.97	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
33.00	143.3	38	2.71	33.18	80	2.70	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
33.37	184.1	49	2.68	33.82	60	2.65	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
33.91	76.4	20	2.64	33.82	10	2.65	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
35.13	97.4	26	2.55	35.62	20	2.52	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
40.14	77.5	21	2.24	40.07	60	2.25	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
42.03	115.2	31	2.15	42.64	20	2.12	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
				42.22	30	2.14	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
43.95	67.5	18	2.06	43.95	20	2.06	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
47.62	49.4	13	1.91	46.82	20	1.94	2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O	3-414
48.10	67.7	18	1.89	49.25	40	1.85	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
48.36	74.8	20	1.88	48.69	20	1.87	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
52.47	102.3	27	1.74	52.92	40	1.73	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				51.63	60	1.77	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
57.15	176.5	47	1.61	55.34	60	1.64	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				56.45	20	1.63	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3 – 611
62.94	99.6	26	1.48	60.51	30	1.51	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13

Таблица В.9 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода» (продолжительность твердения 5 лет)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 θ	I	I _{отн}	d	2 θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
18.05	290.2	98	4.91	17.99	50	4.93	Ca(OH) ₂	1-1079
				18.02	50	4.92	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
20.90	137.1	46	4.25	21.05	40	4.22	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				20.80	40	4.27	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
				20.95	40	4.24	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
26.63	219.3	74	3.35	26.77	60	3.33	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	3-669
				26.69	50	3.34	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
28.66	60.8	20	3.11	28.70	25	3.11	Ca(OH) ₂	1-1079
29.35	266.7	90	3.04	29.28	100	3.05	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				29.67	100	3.01	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				29.08	100	3.07	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
				29.38	100	3.04	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				29.38	60	3.04	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	3-669
32.14	275.7	93	2.79	31.96	80	2.80	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
33.16	81.5	27	2.70	33.05	40	2.71	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
33.80	106.5	36	2.65	33.82	20	2.65	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
34.07	297.3	100	2.63	34.09	100	2.63	Ca(OH) ₂	1-1079
				33.82	20	2.65	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
39.43	82.4	28	2.29	38.99	50	2.31	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
41.20	119.3	40	2.19	41.61	20	2.17	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	3-669
				40.83	30	2.21	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
44.13	31	10	2.05	44.63	20	2.03	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	3-669
47.05	134.5	45	1.93	47.08	50	1.93	Ca(OH) ₂	1-1079
50.75	74.8	25	1.80	50.71	60	1.80	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				50.41	20	1.81	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
51.67	110.1	37	1.77	51.02	40	1.79	Ca(OH) ₂	1-1079
				52.08	30	1.76	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
				51.63	80	1.77	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	3-669
56.38	33.3	11	1.63	56.45	20	1.63	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				56.11	20	1.63	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
59.92	81.2	27	1.54	60.51	30	1.53	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				60.07	40	1.54	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
62.07	67.1	23	1.50	62.31	20	1.49	Ca(OH) ₂	1-1079

Таблица В.10 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода» (продолжительность твердения 10 лет)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 Θ	I	I _{отн}	d	2 Θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
18.09	2549.9	91	4.90	17.99	50	4.93	Ca(OH) ₂	1-1079
				18.03	50	4.92	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
24.91	658.4	23	3.57	24.87	40	3.58	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
26.28	567.6	20	3.39					
27.11	1221.8	43	3.29					
28.74	502.1	18	3.11	28.70	25	3.11	Ca(OH) ₂	1-1079
29.48	2747	98	3.03	29.68	100	3.01	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				26.77	90	3.33	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
				29.28	100	3.05	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				29.09	100	3.07	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	10-488
30.14	583.1	21	2.97					
32.26	2810.9	100	2.77	32.20	60	2.87	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
32.66	2395.6	85	2.74	32.44	80	2.76	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
33.23	856.5	30	2.70	33.05	40	2.71	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	10-488
				33.18	40	2.70	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
34.41	2709.3	96	2.61	34.09	100	2.63	Ca(OH) ₂	1-1079
				34.09	50	2.63	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
38.83	388.7	14	2.32	38.47	30	2.34	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	10-488
41.34	1403.3	50	2.18	40.83	30	2.21	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				40.45	70	2.23	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
45.86	483.9	17	1.98	46.32	70	1.96	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
47.15	846.5	30	1.93	47.08	50	1.93	Ca(OH) ₂	1-1079
				47.09	60	1.93	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
50.05	501.4	18	1.82	50.42	20	1.81	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				49.54	40	1.84	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	10-488
				51.02	40	1.79	Ca(OH) ₂	1-1079
51.74	1468.2	52	1.77	51.64	60	1.77	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				52.27	60	1.75	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
				52.08	30	1.76	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	10-488
56.48	427	15	1.63	56.45	20	1.63	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				56.08	40	1.64	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
				56.11	20	1.64	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	10-488
60.00	379.6	14	1.54	61.00	30	1.52	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	10-488
				60.08	40	1.54	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51
62.37	400.4	14	1.49	62.31	20	1.49	Ca(OH) ₂	1-1079
				61.85	10	1.50	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	9-51

Таблица В.11 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода – суперпластификатор – КНД»
(продолжительность твердения 28 суток)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 Θ	I	I _{отн}	d	2 Θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
20.48	266	10	4.33	20.95	4.24	10	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
29.32	2567	100	3.04	29.18	100	3.06	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
				29.67	100	3.01	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
				29.67	60	3.01	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	2 – 735
31.46	155	16	2.84	30.61	100	2.92	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	2 – 735
				31.96	80	2.80	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
32.36	164	16	2.76	32.68	10	2.74	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
				32.56	20	2.75	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	2 – 735
34.30	157	6	2.61	34.22	20	2.62	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	2 – 735
				34.49	10	2.60	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
35.88	296	11	2.50	36.68	20	2.45	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	2 – 735
39.29	443	17	2.29	39.34	20	2.29	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
41.65	148	6	2.17	42.22	20	2.14	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
				41.41	10	2.18	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
43.06	335	13	2.10	43.95	20	2.06	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
				43.95	40	2.06	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	2 – 735
47.41	401	16	1.91	47.85	10	1.90	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
				45.58	30	1.99	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
48.42	345	23	1.87	48.97	60	1.86	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	2 – 735

Таблица В.12 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода – суперпластификатор – КНД» (продолжительность твердения 1 год)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 Θ	I	I _{отн}	d	2 Θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
30.17	415.1	100	3.01	29.67	100	3.01	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				29.57	30	3.02	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				29.67	100	3.01	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
				29.18	100	3.06	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
30.56	204.4	49	2.92	30.61	100	2.92	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	2-735
				31.05	60	2.88	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
32.96	130.9	32	2.72	32.56	20	2.75	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	2-735
33.27	127.8	31	2.69	33.82	10	2.65	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
				33.56	30	2.67	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				33.43	20	2.68	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	2-735
35.06	83.4	20	2.56	34.49	10	2.60	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
40.10	66	16	2.25	39.34	20	2.29	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
42.03	285.3	69	2.15	42.64	20	2.12	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				42.22	60	2.14	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				42.22	30	2.14	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
43.87	58.6	14	2.06	43.95	20	2.06	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
				43.95	30	2.06	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				43.95	40	2.06	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	2-735
48.28	65.4	16	1.88	48.69	20	1.87	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				48.14	20	1.89	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				47.84	1.90	10	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
51.52	223.6	54	1.77	51.63	60	1.77	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				52.27	40	1.75	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				52.27	30	1.75	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
				52.27	40	1.75	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	2-735
57.16	60.9	15	1.61	56.45	20	1.63	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				56.82	20	1.62	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				56.87	10	1.62	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
62.87	74.8	18	1.48	60.51	30	1.53	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6 – 13
				61.94	10	1.50	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502

Таблица В.13 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода – суперпластификатор – КНД» (продолжительность твердения 5 лет)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 Θ	I	I _{отн}	d	2 Θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
20.90	94.2	26	4.25	20.80	40	4.27	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
				21.05	40	4.22	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				20.95	40	4.24	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
26.68	161.9	44	3.34	26.69	50	3.34	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
28.69	75.3	21	3.11	28.70	25	3.11	Ca(OH) ₂	1-1079
29.39	289.6	100	3.04	29.28	100	3.05	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				29.38	100	3.04	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				29.28	50	3.05	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
				29.08	100	3.07	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
				29.67	100	3.01	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
30.01	83.7	23	2.98					
32.18	237.4	65	2.78	32.19	60	2.78	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				32.08	90	2.79	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				31.96	80	2.80	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
32.55	300.5	82	2.75	32.68	100	2.74	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
32.94	61.3	17	2.72	33.05	40	2.71	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
33.22	94.9	26	2.70					
33.83	131.5	36	2.65	33.56	30	2.67	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				33.56	50	2.67	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
34.09	262	71	2.63	34.09	100	2.63	Ca(OH) ₂	1-1079
34.32	211.6	58	2.61	34.63	50	2.59	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
41.21	136	37	2.19	40.83	30	2.21	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				40.83	50	2.21	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
47.06	139.3	38	1.93	47.08	50	1.93	Ca(OH) ₂	1-1079
				47.87	80	1.90	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				47.24	50	1.92	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
				46.83	30	1.94	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
50.01	49.2	13	1.82	50.72	10	1.80	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
50.77	83.5	23	1.80	50.41	20	1.81	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				50.72	60	1.80	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
51.68	82.1	22	1.77	52.08	30	1.76	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
54.29	27.8	8	1.69	54.38	20	1.69	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
59.91	42.4	12	1.54	60.08	20	1.54	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				60.08	40	1.54	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				60.51	30	1.53	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				60.99	30	1.52	6CaO·6SiO ₂ ·2H ₂ O	10-488
62.35	52	14	1.49	62.31	20	1.49	Ca(OH) ₂	1-1079

Таблица В.14 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода – суперпластификатор – КНД» (продолжительность твердения 10 лет)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 θ	I	I _{отн}	d	2 θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
24.90	605.8	14	3.58	25.01	40	3.56	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-649
27.16	1337.2	32	3.28	27.19	50	3.28	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
				27.10	40	3.29	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-649
				27.36	40	3.26	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
28.73	635.2	15	3.11	28.70	25	3.11	Ca(OH) ₂	1-1079
29.45	2921.1	100	3.03	29.28	50	3.05	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
				29.18	80	3.06	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-649
				29.08	100	3.07	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	10-488
				29.28	100	3.05	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				29.58	30	3.02	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
30.11	811.8	19	2.97	29.58	100	3.02	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				30.40	100	2.94	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-649
32.26	3449.1	82	2.77	32.08	60	2.79	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				31.96	80	2.80	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				32.08	90	2.79	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
32.65	3111	74	2.74					
32.98	1584	38	2.72	33.05	40	2.71	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	10-488
33.17	1469.3	35	2.70					
33.87	1270	30	2.65	33.56	50	2.67	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
				33.83	20	2.65	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	10-488
				33.56	30	2.67	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
34.12	2699.8	64	2.63	34.09	100	2.63	Ca(OH) ₂	1-1079
34.41	2862.2	68	2.61	34.63	50	2.59	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
41.34	1599.2	38	2.18	40.83	50	2.21	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	9-454
				40.83	30	2.21	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
43.82	438.5	10	2.07	43.73	40	2.07	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-649
45.89	422.9	10	1.98	46.07	60	1.97	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-649
47.07	839.4	20	1.93	47.08	50	1.93	Ca(OH) ₂	1-1079
50.03	488.8	12	1.82	50.42	20	1.81	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				50.12	60	1.82	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-649
				50.72	10	1.80	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
51.75	1420.8	34	1.77	51.02	40	1.79	Ca(OH) ₂	1-1079
				52.08	30	1.76	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	10-488
				52.27	40	1.75	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
				51.33	60	1.78	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
56.61	661.2	16	1.63	56.08	20	1.64	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-606
				56.08	40	1.64	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-649
				56.11	20	1.64	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	10-488
				56.83	20	1.62	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	2-59
62.36	424.1	10	1.49	62.31	20	1.49	Ca(OH) ₂	1-1079

Результаты рентгенодифрактометрических исследований цементных
композитов для строительной 3D-печати

Таблица Г.1 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований
системы «цемент – вода – суперпластификатор – КНД – известняковая мука»
(продолжительность твердения 28 суток)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 Θ	I	I _{отн}	d	2 Θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
18.27	312.2	13	4.86	23.16	60	3.84	CaCO ₃	3-612
23.32	188.9	8	3.81	23.41	20	3.80	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				23.52	90	3.78	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O	36-377
				23.16	10	3.84	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
26.90	1520	61	3.31	26.69	70	3.34	CaCO ₃	3-612
29.66	2474.1	100	3.01	29.68	100	3.01	CaCO ₃	3-612
				29.68	100	3.01	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				29.67	100	3.01	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
				29.58	44	3.02	3CaO·SiO ₂	1-1024
31.00	149.4	6	2.88	31.29	30	2.86	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O	36-377
32.73	62.7	3	2.74	32.56	100	2.75	3CaO·SiO ₂	1-1024
				32.85	10	2.73	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O	36-377
34.29	209.9	8	2.62	34.36	75	2.61	3CaO·SiO ₂	1-1024
				34.95	10	2.60	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
36.21	281.2	11	2.48	35.92	60	2.50	CaCO ₃	3-612
				35.92	60	2.50	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				36.37	40	2.47	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
36.76	130.5	5	2.45	36.76	10	2.44	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O	36-377
39.67	310.2	13	2.27	39.52	70	2.28	CaCO ₃	3-612
				39.34	20	2.29	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
43.40	342.9	14	2.09	43.73	70	2.07	CaCO ₃	3-612
				42.65	20	2.12	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				43.16	20	2.10	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O	36-377
47.33	148.1	6	1.92	47.72	5	1.91	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O	36-377
				47.35	10	1.92	3CaO·SiO ₂	1-1024
47.77	223.6	9	1.90	47.61	80	1.91	CaCO ₃	3-612
				48.14	80	1.89	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				47.85	10	1.90	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
48.78	305.8	12	1.87	48.97	80	1.86	CaCO ₃	3-612
				48.69	20	1.87	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				48.83	60	1.87	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
				48.91	10	1.86	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O	36-377
57.63	126.9	5	1.60	58.00	60	1.59	CaCO ₃	3-612
				57.61	40	1.60	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				56.87	10	1.62	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502

Таблица Г.2 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода – суперпластификатор – КНД – известняковая мука – полипропиленовое волокно» (продолжительность твердения 28 суток)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 Θ	I	I _{отн}	d	2 Θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
18.33	281.5	16	4.84	23.16	60	3.84	CaCO ₃	3-612
23.37	171.2	10	3.81	23.41	20	3.80	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				23.16	10	3.84	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
				23.53	90	3.78	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O	36-377
26.92	107.9	6	3.31	26.69	70	3.34	CaCO ₃	3-612
29.71	1758.7	100	3.01	29.68	100	3.01	CaCO ₃	3-612
				29.69	100	3.01	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
				29.68	100	3.01	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				29.58	44	3.02	3CaO·SiO ₂	1-1024
31.04	187.5	11	2.88	31.30	30	2.86	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O	36-377
32.46	76.5	4	2.76	32.56	100	2.75	3CaO·SiO ₂	1-1024
				32.68	10	2.74	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
				32.16	10	2.78	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O	36-377
34.34	166.6	9	2.61	34.35	75	2.61	3CaO·SiO ₂	1-1024
				34.50	10	2.60	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
36.25	183	10	2.48	36.37	40	2.74	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
				35.92	60	2.50	CaCO ₃	3-612
				36.15	20	2.49	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O	36-377
39.72	279	16	2.27	39.52	70	2.28	CaCO ₃	3-612
				39.34	20	2.29	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
43.45	224	13	2.08	43.73	70	2.07	CaCO ₃	3-612
				46.16	20	2.10	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O	36-377
				43.51	60	2.08	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
				42.65	20	2.12	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
47.40	124.3	7	1.92	47.71	5	1.91	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O	36-377
				47.35	10	1.92	3CaO·SiO ₂	1-1024
47.82	207.5	12	1.90	47.61	80	1.91	CaCO ₃	3-612
				47.85	10	1.90	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
				48.11	10	1.89	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O	36-377
48.81	239.6	14	1.87	49.97	1.86	80	CaCO ₃	3-612
				48.83	60	1.87	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502
				48.91	10	1.86	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O	36-377
				48.69	20	1.87	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
57.64	110.7	6	1.60	58.00	60	1.59	CaCO ₃	3-612
				56.87	10	1.62	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	11-502

Таблица Г.3 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода – суперпластификатор – КНД – кварцевый песок» (продолжительность твердения 28 суток)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 Θ	I	I _{отн}	d	2 Θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
21.22	890.2	12	4.19	20.91	25	4.25	SiO ₂	1-649
				20.95	40	4.24	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				21.05	40	4.22	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
26.99	7257.8	100	3.30	20.61	100	3.35	SiO ₂	1-649
				27.02	10	3.30	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
29.72	343.4	5	3.01	29.38	100	3.04	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				29.28	100	3.05	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				29.18	100	3.06	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
				29.68	100	3.01	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
32.52	139.1	2	2.75	32.56	100	2.75	3CaO·SiO ₂	1-649
36.89	277.1	4	2.44	36.68	15	2.45	SiO ₂	1-649
				36.37	60	2.47	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				36.84	20	2.44	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
39.78	336.3	5	2.27	39.35	10	2.29	SiO ₂	1-649
40.61	171.2	2	2.22	40.44	6	2.23	SiO ₂	1-649
				40.83	30	2.21	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
42.76	227.3	3	2.11	42.64	9	2.12	SiO ₂	1-649
				42.23	30	2.14	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
				42.65	20	2.12	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
46.13	228.1	3	1.97	46.07	8	1.97	SiO ₂	1-649
50.42	529.2	7	1.81	50.12	25	1.82	SiO ₂	1-649
				49.83	70	1.83	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				49.83	90	1.83	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
				50.42	20	1.81	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				50.72	60	1.80	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
55.16	221.8	3	1.67	55.34	8	1.66	SiO ₂	1-649
				56.83	40	1.62	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				54.98	50	1.67	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
				55.34	60	1.66	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
60.23	713.4	10	1.54	60.08	20	1.54	SiO ₂	1-649
				60.51	30	1.53	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				60.08	40	1.54	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594

Таблица Г.4 – Результаты рентгенодифрактометрических исследований системы «цемент – вода – суперпластификатор – КНД – кварцевый песок – полипропиленовое волокно» (продолжительность твердения 28 суток)

Экспериментальные данные				Эталонные данные				
2 Θ	I	I _{отн}	d	2 Θ	I _{отн}	d	Модификация	№ карт.
20.96	3284.7	55	4.24	20.90	25	4.25	SiO ₂	1-649
				20.95	40	4.24	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
				21.05	40	4.22	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
26.71	5943.1	100	3.34	26.60	100	3.35	SiO ₂	1-649
29.44	343.7	6	3.03	29.38	100	3.04	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				29.18	100	3.06	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
				29.28	100	3.05	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				29.68	100	3.01	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
32.63	125.7	2	2.74	32.56	100	2.75	3CaO·SiO ₂	1-1024
34.14	131.4	2	2.63	33.83	10	2.65	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
36.61	300	5	2.45	36.68	15	2.45	SiO ₂	1-649
				36.84	20	2.44	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				36.37	60	2.47	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
39.52	201	3	2.28	39.34	10	2.29	SiO ₂	1-649
				38.99	50	2.31	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
40.34	321.5	5	2.24	40.45	6	2.23	SiO ₂	1-649
				40.83	30	2.21	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				40.45	80	2.23	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
42.51	1531.6	26	2.13	42.65	9	2.12	SiO ₂	1-649
				42.65	20	2.12	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
45.85	255.7	4	1.98	46.07	8	1.97	SiO ₂	1-649
				45.58	30	1.99	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
50.20	4143	70	1.82	50.12	25	1.82	SiO ₂	1-649
				50.72	60	1.80	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				50.42	20	1.81	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-611
60.00	389.3	7	1.54	60.08	20	1.54	SiO ₂	1-649
				60.51	30	1.53	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
				60.08	40	1.54	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	3-594
				60.51	30	1.53	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-13
64.06	583.5	10	1.45	64.24	2	1.45	SiO ₂	1-649
				64.74	20	1.44	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O	6-20
67.77	981.1	17	1.38	67.92	25	1.38	SiO ₂	1-649
75.67	135	2	1.26	74.44	3	1.26	SiO ₂	1-649

Патент на изобретение «Наномодифицированный цементный композит для
строительной 3D-печати»



**Акт внедрения результатов диссертационной работы в
производственный процесс**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «ЗД-СТРОЙДИЗАЙН»

Резанов А.А.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов научных исследований в производственный процесс

Заказчик: ООО «ЗД-СТРОЙДИЗАЙН», директор Резанов Александр Александрович.

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационного исследования *«Цементные композиты, модифицированные полифункциональной добавкой с наночастицами SiO₂, для строительной 3D-печати»* ассистента кафедры химии и химической технологии материалов (ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет») Шведовой Марии Александровны по направлению исследования 05.23.05 «Строительные материалы и изделия», выполненной в ВГТУ, использованы в практической деятельности ООО «ЗД-СТРОЙДИЗАЙН», г. Воронеж.

1. Вид и форма результатов, принятых к практической реализации:

Результаты проведенных Шведовой М.А. исследований позволили научно-обоснованно применить цементные композиционные смеси, модифицированные многокомпонентной полифункциональной добавкой, содержащей наночастицы SiO₂, для печати опытной партии малых архитектурных форм (урны, вазоны), используемых при обустройстве городской среды. Для печати использовались два типа составов композиционных материалов. Состав № 1: портландцемент, вода, суперпластификатор, кварцевый песок, многокомпонентная полифункциональная добавка «наночастицы SiO₂ – суперпластификатор – полипропиленовое волокно»; состав № 2: портландцемент, вода, суперпластификатор, известняковая мука, многокомпонентная полифункциональная добавка «наночастицы SiO₂ –

суперпластификатор – полипропиленовое волокно». Общий объем каждой из смесей, пошедший на печать малых архитектурных форм составил 13 м³.

2. Характеристика масштаба практической реализации: единичный.

3. Эффективность практической реализации: используемые цементные композиционные смеси, модифицированные многокомпонентной полифункциональной добавкой, содержащей наночастицы SiO₂, соответствуют заявленным разработчиком характеристикам, а изготовленные изделия обладают необходимыми физико-механическими показателями, что увеличит срок их эксплуатации.

Директор
ООО «ЗД-СТРОЙДИЗАЙН»



А.А. Резанов

23.03.2021 г.

Акты внедрения результатов диссертационной работы
в учебный процесс



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов научных исследований в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационных исследований инженера кафедры химии и химической технологии материалов Шведовой М.А. «Цементные композиты, модифицированные полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 , для строительной 3D-печати» внедрены в учебный процесс университета.

Заказчик: кафедра химии и химической технологии материалов ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

1. Вид внедряемых результатов.

Разделы лекционных курсов и практических занятий по дисциплинам «3D-технологии в индустриальном строительстве», «Функциональные добавки для сухих строительных смесей и технологии их применения» для магистрантов, обучающихся по направлению 08.04.01 «Строительство», программы «Перспективные технологии материалов для индустриального строительства».

2. Форма внедрения.

1. В лекционном курсе и блоке практических занятий дисциплины «3D-технологии в индустриальном строительстве» разработаны разделы посвященные особенностям реологического поведения строительных смесей для 3D-печати и управлению свойствами строительных композитов для 3D-печати.

2. В лекционном курсе и блоке практических занятий дисциплины «Функциональные добавки для сухих строительных смесей и технологии их применения» разработаны разделы, связанные с функциональными добавками для сухих строительных

смесей, классификацией функциональных добавок, а также синтезом и идентификацией функциональных добавок.

3. Эффективность практической реализации.

Внедрение результатов диссертационного исследования Шведовой М.А. в учебный процесс позволяет обучающимся ознакомиться с информацией, посвященной моделированию процессов экструзии, послойной укладки, а также обоснованию характеристик экструдированности и формоустойчивости цементных композиционных материалов в процессе строительной 3D-печати; производить оценку влияния рецептурно-технологических факторов (в частности, микро- и наномодифицирования) на реологическое поведение цементных композиционных материалов в условиях строительной 3D-печати.

Повышен содержательный уровень лекционных курсов и практических занятий при подготовке магистров, обучающихся по направлению 08.04.01 «Строительство», программы «Перспективные технологии материалов для индустриального строительства».

Заведующий кафедрой ХХТМ



Рудаков О.Б.

Разработчик рабочих программ
и оценочных материалов по дисциплинам
«3D-технологии в индустриальном строительстве»,
«Функциональные добавки для сухих строительных
смесей и технологии их применения»,
д.т.н., проф. каф. ХХТМ



Артамонова О.Б.

УТВЕРЖДАЮ

И.о. проректора по учебной работе

ФГБОУ ВО ВГТУ

/Колосов А.И./

«4» 04 2022 г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов научных исследований в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационных исследований инженера кафедры химии и химической технологии материалов Шведовой М.А. «Цементные композиты, модифицированные полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 , для строительной 3D-печати» внедрены в учебный процесс университета.

Заказчик: кафедра химии и химической технологии материалов ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

1. Вид внедряемых результатов.

Разделы лекционных курсов и лабораторных работ по дисциплине «Основы нанотехнологий» для бакалавров, обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология» профиля «Технология неорганических и полимерных композиционных материалов».

2. Форма внедрения.

В лекционном курсе дисциплины «Основы нанотехнологий» разработан раздел, посвященный физико-химическим принципам конструирования наноматериалов, а также созданы отдельные элементы работ, посвященные синтезу наноразмерных систем золь-гель методом и определению фазового состава наноразмерных систем.

3. Эффективность практической реализации.

Внедрение результатов диссертационного исследования Шведовой М.А. в учебный процесс позволяет обучающимся ознакомиться с информацией, посвященной структурной иерархии наноматериалов, а также особенностям создания наноматериалов на основе

диссипативных структур, выработать необходимые профессиональные навыки и компетенции.

Повышен содержательный уровень лекционных курсов и практических занятий при подготовке бакалавров, обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология» профиля «Технология неорганических и полимерных композиционных материалов».

Заведующий кафедрой ХХТМ

Рудаков О.Б.

Разработчик рабочей программы
и оценочных материалов по дисциплине
«Основы нанотехнологий»,
д.т.н., проф. каф. ХХТМ

Артамонова О.В.