

УДК 699.82

DOI: 10.46548/21vek-2020-0952-0023

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КИНЕТИКИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ С НАНОАЛЮМОСИЛИКАТАМИ

© 2020

**Панфилова Марина Ивановна**, кандидат химических наук,  
доцент кафедры «Физика и строительная аэродинамика»

*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет  
(129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26, e-mail: 012340@mail.ru)*

**Зубрев Николай Иванович**, кандидат технических наук,  
профессор кафедры «Высшая математика и естественные науки»

*Российский университет транспорта (ПУТ(МИИТ)), Российская открытая академия транспорта  
(125190, Россия, Москва, Часовая ул., 22/2, e-mail: nZubrev@mail.ru)*

**Леонова Данута Амброжьевна**, старший преподаватель кафедры «Физика и строительная аэродинамика»  
*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет  
(129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26, e-mail: 012340@mail.ru)*

**Панфилова Ирина Сергеевна**, директор ЦДД,  
*Московский финансово-юридический университет  
(115191, Москва, Серпуховский вал, д.17, корп. 1, e-mail: 012340@mail.ru)*

**Петров Глеб Александрович**, студент

*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет  
(129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26, e-mail: gpetrov962@gmail.com)*

**Аннотация.** Рассмотрена возможность вовлечения алюмосодержащих нанодобавок в качестве модификаторов структуры композитных растворов на этапе процесса отверждения. Большая эффективность впрыска может быть достигнута путем интеграции композитных растворов в тело фундамента. Исследовано структурообразование в композитных растворах с различным содержанием 3D-НКМ — нанокристаллическим модификаторам и алюмосиликатных нанотрубок в начальный период до перехода в отвержденное состояние. Определены оптимальные концентрации добавок, при которых скорость структурообразования достигает максимальных значений. Выявлено, что добавки концентраций алюмосиликатных нанотрубок ускоряют время отверждения композитного раствора в 1,3 раза по сравнению с 3D-НКМ — нанокристаллическим модификатором. Наибольший эффект по ускорению структурообразования в начальный период достигается при добавке 0,125% алюмосиликатных трубок к массе цемента. Определено, что при этом продолжительность потери текучести композитного раствора уменьшается по сравнению с контрольным образцом в три раза.

**Ключевые слова:** композитные растворы, наномодифицирующие алюмосодержащие добавки, 3D-НКМ — нанокристаллический модификатор, алюмосиликатные нанотрубки, структурообразование.

## IMPROVEMENT OF PROPERTIES OF COMPOSITE SOLUTIONS WHEN USING 3D-NYC-NANOCRYSTALLINE MODIFIER

© 2020

**Panfilova Marina Ivanovna**, candidate of chemical Sciences,  
associate Professor of the Department of «Physics and Building Aerodynamics»

*National research Moscow state University of civil engineering  
(26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russia, e-mail: 012340@mail.ru)*

**Zubrev Nikolay Ivanovich**, candidate of technical Sciences, professor of the Department  
«Higher mathematics and natural Sciences»

*Russian University of transport (RUT (MIIT)), Russian open Academy of transport  
(22/2 chasovaya str., Moscow, 125190, Russia, e-mail: nZubrev@mail.ru)*

**Leonova Danuta Ambrogiana**, senior lecturer at the Department of «Physics and Building Aerodynamics»  
*National research Moscow state University of civil engineering  
(129337, Russia, Moscow, Yaroslavskoe shosse, 26, e-mail: 012340@mail.ru)*

**Irina Sergeevna Panfilova**, director of the CDD,  
*Moscow University of Finance and law  
(115191, Moscow, Serpukhov Val, 17, building 1, e-mail: 012340@mail.ru)*

**Petrov Gleb Alexandrovich**, student

*National research Moscow state University of civil engineering  
(129337, Russia, Moscow, Yaroslavskoe shosse, 26, e-mail: gpetrov962@gmail.com)*

**Annotation.** The possibility of involving aluminum-containing nanoparticles as modifiers of the structure of composite solutions to ensure the safety and durability of the rubble Foundation is considered. Greater injection efficiency can be achieved by integrating composite solutions into the Foundation body. Structure formation in composite solutions

with different content of 3D-НKM — nanocrystalline modifiers of a and ANT tubes in time was studied. The optimal concentrations of additives at which the rate of structure formation reaches the maximum values are determined. It was found that additives of ANT concentrations accelerate the curing time of the composite solution by 1.3 times compared to 3D-НKM - nanocrystalline ohms modifiers. The greatest effect on the acceleration of structure formation in the initial period is achieved by adding 0.125% of alumina-silicate tubes to the mass of cement. It is determined that the duration of the loss of yield of the composite solution is reduced by three times in comparison with the control sample.

**Keywords:** composite solutions, nanomodifiers aluminum-containing additives, bemit, aluminium tube, structure formation.

**Введение.** Усиление фундамента методом инъектирования — это метод, который несет в себе широкий спектр преимуществ. Смесь для гидроизоляции производится в виде растворов и способна надежно служить очень длительный срок, показатель защиты от влаги, грунтовых вод, коррозии и прочих разрушений находится на очень высоком уровне.

От качества работ по его установке зависит то, каким безопасным будет сооружение, а также, сколько прослужит в итоге здание. Для обеспечения безопасности и долговечности фундамента проводят инъектирование различных композитных растворов в тело фундамента. При нагнетании специальных растворов под давлением в поры, трещины и пустоты фундаментной конструкции, происходит повышение ее прочности, водонепроницаемости и морозостойкости.

Для этого предложено использовать гелцементы, содержащие помимо цемента бентонит, способный к поглощению и удерживанию излишков воды.

Введение ультрадисперсных модификаторов в бетон позволяет не только повысить прочностные характеристики, но и увеличить стойкость конструкций к коррозии, а, следовательно, и долговечность. Также при этом снижается расход цемента и добавок (например, пластификаторов) [1]. Из-за малых размеров фракций, наночастицы обладают уникальными физическими и химическими свойствами.

Нанодисперсный кремнезем способен увеличить прочность бетона до 2,5 раз. Используя наноразмерный диоксид кремния, можно снизить расход цемента на 25-30% без потери прочности изделия.

Установлено, что нанодисперсная добавка на основе шунгита приводит к ускорению гидратации цемента и повышению прочности цементного камня.

В качестве зарубежных примеров можно привести патенты, посвященные наноармированию бетона УНТ, а также наноармированию целлюлозными волокнами.

Ускорение гидратации и прочности цементного камня достигается при малых количествах нанодобавок, но при обязательном использовании ультразвука, используемого для предотвращения их агрегации, приводящих к увеличению их размеров при структурообразовании [2-6].

**Целью** данной работы является сравнение процессов отверждения композитного раствора, армированных (упрочненных) частицами малого размера на основе алюминия.

**Материалы и результаты исследования.** В работе использовали цемент марки 500, бентонит марки

П2Т2А, обладающий высоким содержанием монтмориллонита (70%) и большой обменной емкостью (113,3 мг-экв/100г), добавки 3D-НKM — нанокристаллический модификатор (3D-НKM) и алюмосиликатные нанотрубки (АНТ). Водоцементное отношение составляло 2:1. Содержание нанодобавок изменяли от 0 до 1% к массе цемента.

Структура 3D-НKM соответствует формуле  $AlO-OH$ . Основные технологические свойства 3D-НKM приведены в таблице 1 [7-14].

Таблица 1 — Основные технологические свойства 3D-НKM

Внешний вид	Размер кристаллов	Размер частиц	Насыщенная плотность	Массовая доля воды	Пористость	Массовая доля примесей, %	Дисперсный состав по фракциям, %
высокодисперсный порошок белого цвета	10 нм	140 нм	600 кг/м <sup>3</sup>	не более 1,5%	не более 30%	$SiO_2$ - 0,05; $Fe_2O_3$ - 0,05; $Na_2O$ - 0,05	1÷5 мкм - 55; 5÷10 мкм - 35; 10÷20 мкм - 10; >20 мкм - 0

Так как преимущественно в дисперсном составе 3D-НKM находятся во фракции порядка 1-5 мкм, то следует полагать, что добавка такого модификатора к композитной системе может привести к ускорению гидратации и получению более плотной упаковки цементного камня, за счет заполнения пустот.

Полые алюмосиликатные нанотрубки состоят из скрученной спирали слоев алюмосиликата с внутренним диаметром порядка 15 нм, содержащий кроме воды оксиды кремния и алюминия. Их содержание достигает 75%. Высокая каталитическая способность этих трубок может быть объяснена за счет наличия на внутренней поверхности оксида алюминия с отрицательным зарядом, а на внешней - оксида кремния с положительным зарядом (рис. 1) [13].

Самым важным для композитного раствора является продолжительность потери текучести системы. Этот показатель обычно определяется геолого-гидрологическими условиями закрепляемых грунтов, а в обычных условиях должна составлять около одного часа (согласно ГОСТ 10178-76).

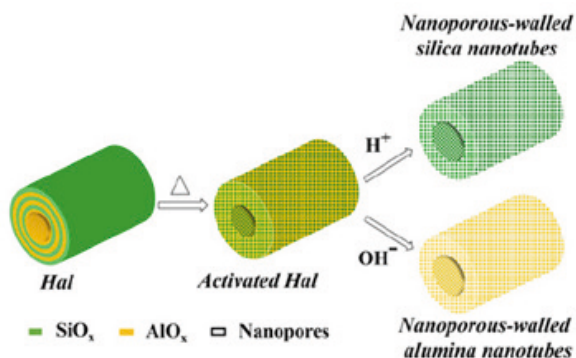


Рисунок 1 - Структура АНТ

Исследовали структурообразование в композитных растворах с различным содержанием *3D-НКМ* (концентрацию варьировали от 0 до 1% к массе цемента) и *АНТ* (с концентрацией 0 до 0,4% к массе цемента). Композитный раствор готовили смешиванием бентонита с добавками воды, затем добавлением в него цемента и жидкого стекла. Исследования по изменению прочности проводили для определения времени отверждения. Изменение пластической прочности определяли на приборе Ребиндера с конусом в течение трех часов через каждые 10 мин. Ранее были построены графики изменения прочности композитных растворов с различными концентрациями *АНТ* и *3D-НКМ*. Время схватывания композитной смеси определяли по пересечению кривых, приведенных на рисунке 2, с прямой соответствующей прочности потери текучести, а именно  $2,5 \cdot 10^{-3}$  МПа. Установлено, что наибольшее снижение время схватывания было отмечено при введении *3D-НКМ* при концентрации 0,208% к массе цемента, что соответствует времени отверждения примерно 75 минут, а для *АНТ* – 60 мин и достигается при содержании добавки 0,125% (рис.2,3).

На рисунке 2 показана кинетика структурообразования композитного раствора от оптимального содержания *3D-НКМ* и *АНТ* в смеси для времени схватывания согласно ГОСТ 10178-76.

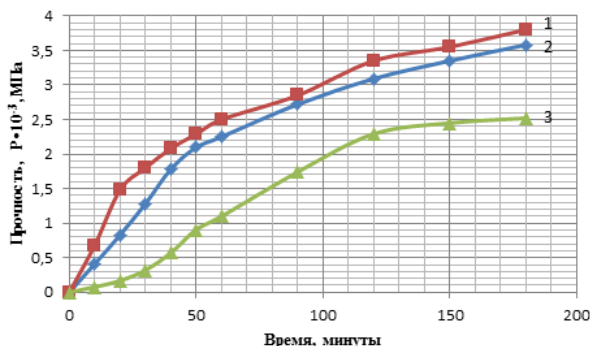


Рисунок 2 - Кинетика изменения прочности композитного раствора при оптимальном содержании АНТ и 3D-НКМ  
%, к массе цемента  
1-0,125% (АНТ); 2 – 0,208% (3D-НКМ) %; 3-0,000%

Кинетику структурообразования рассчитывали на основе ее начальной скорости из рисунка 2 по касательной проведенной к кривым 1 и 2 и вычислению тангенса угла. Полученные данные приведены на рисунке 3.

Рисунок 3 – Изменения скорости структурообразования во времени при различных нанодобавках к массе цемента (изменения скорости структурообразования во времени при различных нанодобавках к массе цемента 1 – 0,208% (3D-НКМ); 2-0,125% (АНТ))

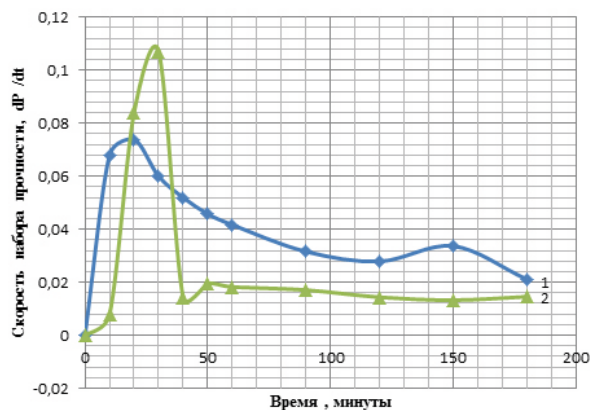


Рисунок 3 – Изменения скорости структурообразования во времени при различных нанодобавках к массе цемента (изменения скорости структурообразования во времени при различных нанодобавках к массе цемента 1 – 0,208% (3D-НКМ); 2-0,125% (АНТ))

Увеличение скорости структурообразования при добавках *3D-НКМ* 0,208% к массе цемента и соответственно *АНТ*-0,125 % к массе цемента можно объяснить соответствием наполнения оптимального соотношения его микрочастиц в пространстве цементного камня. На основе анализа данных рисунка 3 определено, что наибольшее снижение продолжительности схватывания композитного раствора составляет 60 мин и достигается при содержании добавки *АНТ*-0,125%. При этом данный показатель уменьшается почти в три раза по сравнению с образцом, не содержащим нанодобавок (рис. 4).

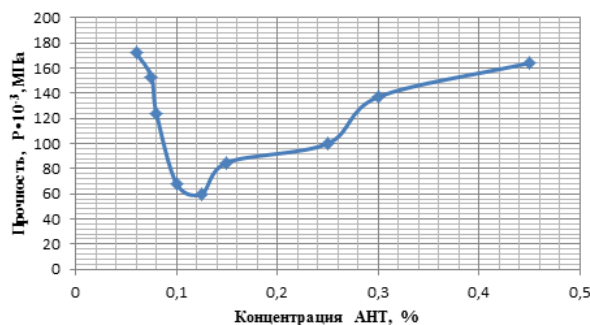


Рисунок 4 – Изменение продолжительности схватывания композитной смеси от добавок АНТ

**Закключение.** Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что наносодержащие добавки ускоряют гидратацию клинкерных составляющих цемента, что приводит к ускорению структурообразования композитных растворов и, как следствие, уменьшению сроков потери их текучести [15-20].

Определены оптимальные концентрации добавок, при которых скорость структурообразования достигает максимальных значений. Выявлено, что добавки концентраций *АНТ* ускоряют время отверждения композитного раствора в 1,3 раза по сравнению с

**3D-НМК.**

Оказалось, что наибольший эффект по ускорению структурообразования в начальный период достигается при добавке 0,125% к массе цемента алюмосиликатных трубок. Вероятно, это можно объяснить за счет особенности их строения, обеспечивающее наибольшую адгезию при гидратации в пространстве формирования цементного камня.

Установлено, что при концентрации АНТ 0,125% к массе цемента скорость структурообразования имеет максимальное значение и время схватывания составляет 60 мин, что соответствует ГОСТу. Введение данной добавки приводит к повышению прочности тампонажных растворов и может быть рекомендована для укрепления подземных сооружений.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:**

1. Sanchez, F. Nanotechnology in concrete – a review/ F. Sanchez, K. Sobolev // Construction Building Materials. - 2010. - Vol.24. - С.2060-2071
2. Бричка, С. Я. Природные алюмосиликатные нанотрубки: структура и свойства / С. Я. Бричка // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 2. – С. 40 – 53.
3. Рентгенографический анализ галлоизитных нанотрубок, модифицированных оксидом церия (IV)/ Л. Ю. Котел, А. В. Бричка, А. Л. Петрановская, С. Я. Бричка. //II Всеукраинская конференция молодых ученых «Современное материаловедение: материалы и технологии». -Киев, 2001, С.125.
4. Panfilova M., Zubrev N., Novoselova O., Efremova S. Composite grouting mortar based on 3D-NKM - Nanocrystalline inoculant // MATEC Web of Conferences. - Volume 196. – 2018 г.
5. Панфилова, М.И. Вопросы повышения прочностных характеристик с применением инъекционных растворов / Панфилова М.И., Фомина М.В. // Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии в строительстве и подготовке отраслевых инженерных кадров». Сб.трудов II регионального научно-практического семинара. -Смоленск, 2011. С. 314
6. Бурьянов, А.Ф. Эффективные гипсовые материалы и изделия с использованием ультрадисперсных алюмосиликатных добавок и углеродных наномодификаторов. Автореф. дис. докт. тех. наук /А.Ф.Бурьянов. -Москва, 2012.-38 с.
- 7.Чалый, В. П. Гидроокиси металлов. Закономерности образования, состав, структура и свойства: монография /В.П. Чалый. - Киев: Наукова думка, 1972. – 160 с.
8. Shelley, D Boehmite in syenite from NewZealand /D. Shelley, D. Smale, A. J. Tulloch // Mineralogical Magazine.- 1977. v.41. -P. 398-400.
9. Бухало, А. Б. Теплоизоляционный неавтоклавный пеногазобетон с нанодисперсными модификаторами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук/ А.Б.Бухало. – Белгород, 2010.- 27 с.
10. Назаров, В.В. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозоль 3D-НМК — нанокристаллическим модификаторам а / В.В. Назаров, О.Б. Павлова-Вережкина // Коллоидный журнал. – 1998. – Том 60; №6. – С.797–807.
11. Akselrod, M.S. Optically stimulated luminescence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M.S. Akselrod// Radiat. Meas. – 1996. – Vol. 29. – P.391–399.
12. Sakka, S. Hand book of sol-gel science and technology processing characterization and applications. Clower academic publishers Boston.-2005. - 680 pp.
13. Jones, R.W. Sol preparation of ceramic and glasses/ R.W. Jones // Metal and Matireals. - 1988. - Vol. 4. - №12. P. 748-751.
14. Витязь П.А., Ильюшенко А.Ф., Судник Л.В., Мазалов Ю.А., Берш А.В. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия. – Минск: Беларус. навука, 2010. -183 с.
15. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds./ Y. Lvov, W.Wang., L. Zhang, R. Fakhruilln // Adv. Mater. — 2016. Vol. 28 № 6 — P. 1227–1250.
16. Zhang X. Ultrastrong, stiff, and lightweight carbon-nanotube fibers/ X. Zhang, Q. Li, T. G Holesinger // Advanced Materials. – 2007. – V. 19, N 23. – С. 4198–4201.
17. Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes/ J. E. Riggs, Z. X. Guo, D. L. Carro l l, Y. P.Sun. // Journal of American Chemical Society. – 2000. – V. 122, N 24. – P. 5879–5880.
18. Jong, K. P. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications/ K. P. D. Jong, J. W. Geus //Catalysis Review :Science Engineering. – 2000. – V. 42, N 4. – P. 481–510.
19. Panfilova M., Zubrev N., Novoselova O., Efremova S. Composite grouting mortar based on 3D-NKM - Nanocrystalline inoculant // MATEC Web of Conferences. - Volume 196. – 2018 г.
20. Панфилова, М.И. Модифицированные композиционные системы / М. И. Панфилова, Н. И. Зубрев, М. В. Фомина // Интернет-вестник ВолгГАСУ. -2014. -№2(33). - С.9.

*Статья поступила в редакцию 18.07.2020*

*Статья принята к публикации 14.09.2020*