

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**TECHNICAL SCIENCES**

УДК 666.972

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-164-169>

Поступило в редакцию 12.06.2023

Received 12.06.2023

Академик С. А. Жданок¹, С. Н. Леонович², Е. Н. Полонина²¹ООО «Передовые исследования и технологии», Минск, Республика Беларусь²Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь**НАНОГРАНУЛЯРНАЯ ПРИРОДА CSH ГЕЛЯ**

Аннотация. Гидратация цементных материалов сопровождается образованием гидросиликатов кальция (CSH). Соответственно, процесс гидратации завершается в ранний, средний и поздний периоды, приводя к образованию двух типов фаз CSH: низкой плотности (LD) и высокой плотности (HD). С помощью метода наноиндентирования объяснена наногранулярная природа CSH геля, которая обусловлена контактными силами частиц CSH геля для этих фаз.

Ключевые слова: наночастицы, наноиндентирование, наногранулы, плотность упаковки

Для цитирования. Жданок, С. А. Наногранулярная природа CSH геля / С. А. Жданок, С. Н. Леонович, Е. Н. Полонина // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 2. – С. 164–169. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-164-169>

Siarhei A. Zhdanok¹, Sergey N. Leonovich², Elena N. Polonina³¹Advanced Research and Technologies LLC, Minsk, Republic of Belarus²Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus**NANOGRANULAR NATURE OF THE CSH GEL**

Abstract. Hydration of cementitious materials is accompanied by the formation of calcium hydrosilicates (CSH). Accordingly, the hydration process is completed in the early, middle and late periods, leading to the formation of two types of CSH phases: low density (LD) and high density (HD). Using the nanoindentation method, it was explained nanogranular nature of the CSH gel, which is due to the contact forces of the CSH gel particles for these phases.

Keywords: nanoparticles, nanoindentation, nanogranules, packing density

For citation. Zhdanok S. A., Leonovich S. N., Polonina E. N. Nanogranular nature of the CSH gel. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 2, pp. 164–169 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-164-169>

Введение. Для выявления связи между морфологией и механическими свойствами гидросиликатов кальция (CSH) используется метод наноиндентирования, который прежде всего показывает различия в структуре. При наноиндентировании большинство твердых неметаллических материалов, таких как бетон, деформируется упруго-пластически, что позволяет характеризовать такие механические свойства, как твердость (H) и модуль упругости (E). Наночастицы разного химического состава с высокой удельной поверхностью и высокой поверхностной энергией применяют для направленного влияния на наноструктуру CSH геля. А метод наноиндентирования позволяет оценить влияние наночастиц непосредственно на объемную долю разных форм CSH геля в раннем и в зрелом возрасте.

Ввод наночастиц в водоцементную систему позволяет направленно увеличивать объемную долю фазы HD CSH геля с гексагональной упаковкой частиц ($\eta = 0,76$) и снижать объемную долю фазы LD CSH геля с кубической упаковкой ($\eta = 0,64$), соответственно повышать модуль

упругости и твердости CSH геля, которые прямо пропорциональны объемной плотности упаковки частиц [1–4].

Материалы и методы исследования. Исследуемые образцы содержали следующие компоненты: портландцемент ПЦ 500 Д0, поликарбоксилатный суперпластификатор (СП), гидротермальный нанокремнезем (SiO_2) по ТУ 2111-001-97849280–2014 и многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) по ТУ ВУ 691460594.002–2016. Проведение испытаний методом наноиндентирования выполнялось на цементных образцах № 1–4 размерами $10 \times 10 \times 20$ мм с добавками, состав компонентов которых приведен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Состав сырьевой смеси
T a b l e 1. The composition of the raw mix

Номер состава образца / номер образца в испытаниях Sample composition number/test sample number	Состав добавки, % от массы цемента Composition of the additive, % by weight of cement		
	Массовая доля СП Mass fraction of superplasticizer	Массовая доля твердых частиц МУНТ Mass fraction of solid particles of multiwalled carbon nanotubes	Массовая доля твердых частиц SiO_2 Mass fraction of SiO_2 solid particles
1	0,4	–	–
2	0,4	–	0,000006
3	0,4	0,00004	–
4	0,4	0,00004	0,000006

Добавка для образцов составов № 1–4 вводилась в количестве 0,8 % от массы цемента. Количество воды затворения для всех образцов подбирали таким образом, чтобы во всех случаях получать тесто нормальной густоты. Водоцементное отношение образцов составов № 1–4 было $V / Ц = 0,21$. Гидратированные образцы хранили в воде комнатной температуры до тестирования. Возраст при наноиндентировании и построении гистограмм – 4 месяца. В таком возрасте структура фаз сформировалась и продолжительность самого наноиндентирования по точкам не будет влиять на результаты.

Результатами экспериментов являлись гистограммы распределения точек наноиндентирования механических свойств материала – модуль упругости M и твердости H . Они определялись большим количеством экспериментов наноиндентирования при заданном масштабе наблюдения материала с учетом глубины вдавливания.

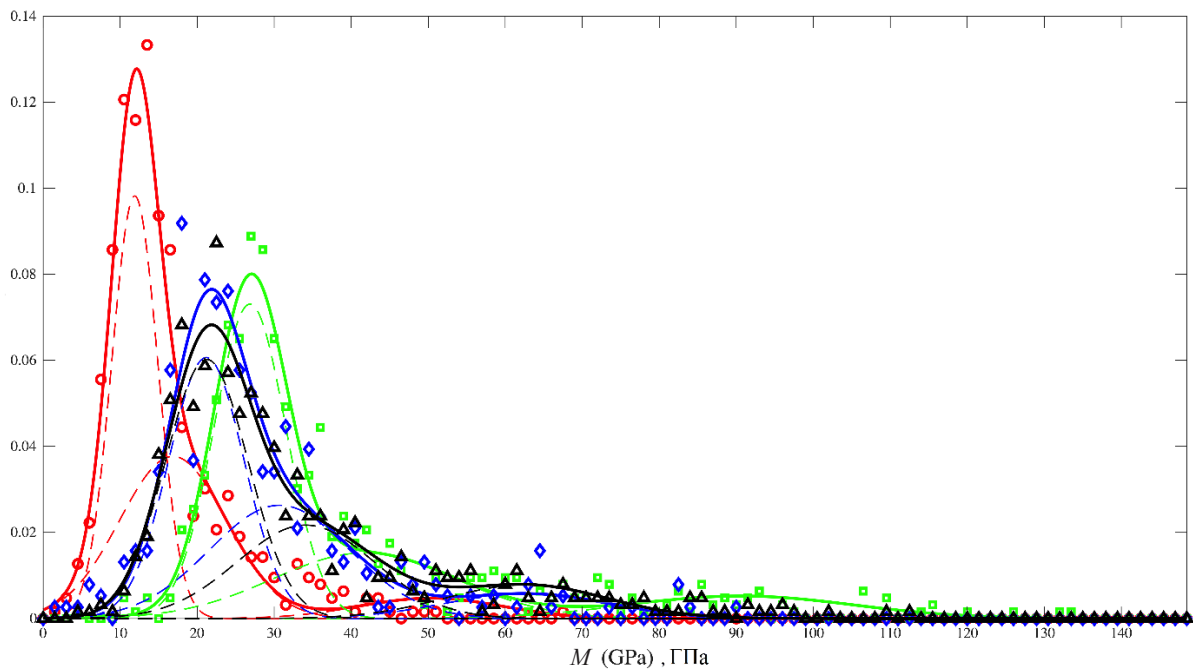
Был принят 5-кратный запас для различения неоднородности, тогда максимальная глубина погружения наноиндентора 300 нм, максимальная нагрузка – 4 мН, время погружения 10 с, скорость погружения – 30 нм/с. Для каждого цикла «нагрузка-разгрузка» строилась и сохранялась $(P - h)$ -диаграмма зависимости нагрузки от глубины проникновения индентора. По наклону кривых гистерезиса вычисляли значения M в точке вдавливания, по максимальной нагрузке и площади контактной зоны вычисляли H . По вычисленным значениям M и H построены распределения в зависимости от контактной глубины погружения, от распределений переходили к гистограммам M и H по интервалам, находили функции Гаусса и проводили деконволюцию по трем фазам [4].

На рисунке показаны частотные распределения аппроксимацией значений модуля упругости M и твердости H сетки точек наноиндентирования в координатах XU (17×35 точек) с расстоянием между точками сетки 500 мкм, выполненных с помощью наноиндентора с наконечником Берковича.

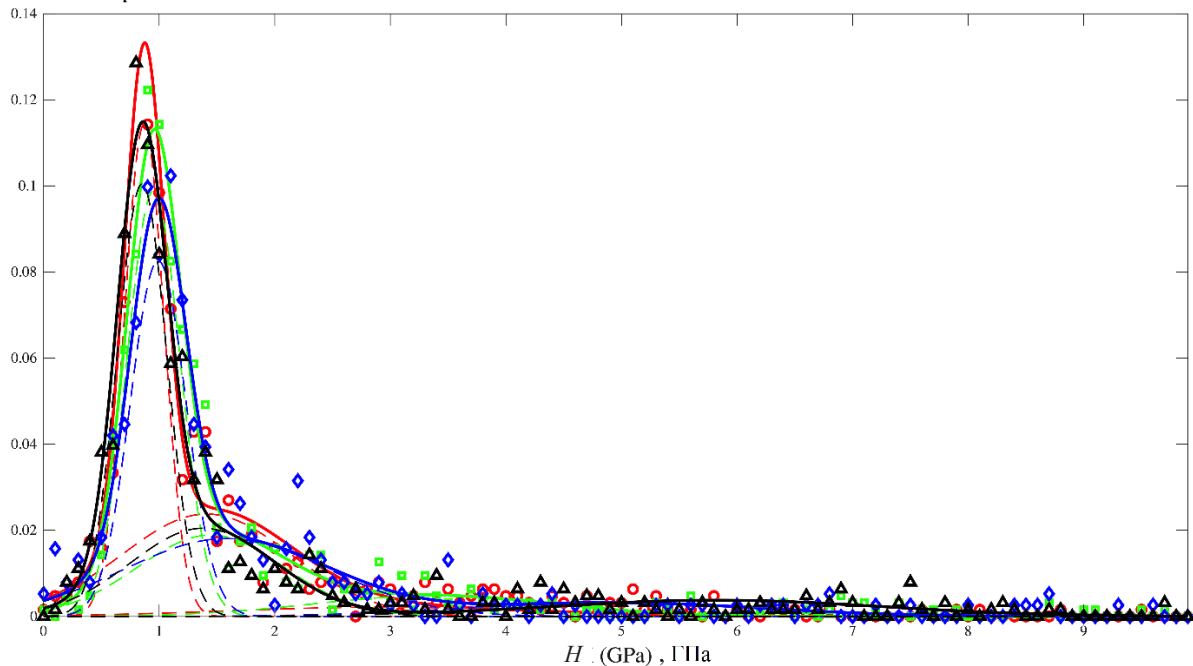
Результаты и их обсуждение. Значения твердости, модуля Юнга и доля фазы для цементных образцов представлены в табл. 2.

Для фаз 1, 2, 3 распределения по M_{cp} для фазы 3, имеющей максимальное среднее значение H_{cp} распределения по H , в образцах 2, 3, 4 уменьшилась ширина распределения по соответствующей функции Гаусса, что характеризуется уменьшением отношения $StdDev / M_{cp}$, H_{cp} ($StdDev$ – показатель в экспоненте функции Гаусса) и показывает более высокую структурную упорядоченность геля CSH в образцах, модифицированных наночастицами (табл. 3). Данные, приведенные в табл. 3, свидетельствуют об изменении структуры CSH геля в образцах, модифицированных наночастицами SiO_2 и МУНТ.

Плотность вероятности

 M (GPa), ГПа*a*

Плотность вероятности

 H (GPa), ГПа*b*

Гистограммы распределения точек наноиндентирования по модулю упругости M (*a*) и по твердости H (*b*) для образцов в возрасте 4 месяца составов № 1 (красный); № 2 (зеленый); № 3 (синий); № 4 (черный). Примечание: кружки, квадраты, треугольники, ромбы – экспериментальные измеренные значения M , H ; 2) пунктирные линии (красная, черная, зеленая, синяя) – значения функций Гаусса по результатам деконволюции; 3) сплошные линии (красная, черная, зеленая, синяя) – сумма значений трех функций Гаусса

Histograms of the distribution of nanoindentation points by modulus of elasticity M (*a*) and by hardness H (*b*) for samples aged 4 months of compositions № 1 (red); № 2 (green); № 3 (blue); № 4 (black). Note: circles, squares, triangles, diamonds – experimental measured values of M , H ; 2) dotted lines (red, black, green, blue) – values of Gaussian functions based on deconvolution results; 3) solid lines (red, black, green, blue) – the sum of the values of three Gaussian functions

Т а б л и ц а 2. Значения твердости, модуля Юнга и доля фазы для цементных образцов

Table 2. Values of hardness, Young’s modulus and phase fraction for cement samples

Показатель Index		Образец Sample			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Модуль упругости M , ГПа/ Среднеквадратическое отклонение StdDev	Фаза 1	13,0/3,3	27,6/4,8	21,2/4,9	22,6/5,7
	Фаза 2	23,2/10,6	41,7/11,8	30,7/9,1	36,8/13,4
	Фаза 3	50,6/8,6	90,7/14,6	62,8/10,7	61,7/15,4
Жесткость H , ГПа/ Среднеквадратическое отклонение StdDev	Фаза 1	0,93/0,21	1,01/0,23	1,04/0,23	0,90/0,22
	Фаза 2	1,84/0,74	1,57/0,74	1,59/0,87	1,43/0,62
	Фаза 3	2,95/1,45	2,81/1,37	4,94/1,28	4,18/1,29
Доля фазы, %	Фаза 1	61,9	58,0	46,9	55,6
	Фаза 2	34,0	29,2	44,1	31,4
	Фаза 3	4,1	12,8	9,0	13,0

Т а б л и ц а 3. Относительные величины функции Гаусса

Table 3. Relative values of the Gaussian function

Относительные величины Relative values		Образец Sample			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
StdDev/ M_{cp}	Фаза 1	0,226	0,174	0,231	0,252
	Фаза 2	0,457	0,283	0,296	0,364
	Фаза 3	0,170	0,161	0,170	0,250
StdDev/ H_{cp}	Фаза 1	0,226	0,228	0,221	0,244
	Фаза 2	0,402	0,471	0,547	0,434
	Фаза 3	0,492	0,488	0,259	0,309

Средние значения модуля упругости M и жесткости H , вычисленные как сумма произведений среднего значения M , H в каждой фазе на ее объемную долю, для образцов составов № 1–4 имели значения: 1 – 18,00 ГПа, 1,32 ГПа; 2 – 39,79 ГПа, 1,40 ГПа; 3 – 29,13 ГПа, 1,14 ГПа; 4 – 32,14, 1,49 ГПа. Средние по объему значения M , H в образцах составов № 1–4, модифицированных наночастицами, были выше, чем в образце состава № 1.

Методом наноиindentирования установлено существенное смещение объемной доли фаз CSH геля в область больших средних значений M и H и уменьшение отношения $StDev / M$, H для выделенных фаз, что свидетельствует о большей плотности упаковки частиц геля, более высокой структурированности вещества геля и может быть соотнесено с различиями характеристик (E , G , ρ , f_c , f_{cv}) [5].

Результаты наноиindentирования свидетельствуют о том, что два предела упаковки, которые характеризуют LD CSH и HD CSH, являются следствием наногранулярной природы CSH. Под наногранулярной природой подразумевается механическое поведение на нануровне частиц CSH, в котором преобладает контакт частиц с частицей, а не минеральные свойства. По мере увеличения плотности упаковки увеличивается число контактов. Таким образом, более высокая жесткость и твердость HD CSH по сравнению с LD CSH объясняется большим количеством точек контакта, стабилизирующих частицу.

Заключение. Улучшена структура геля гидросиликатов кальция CSH за счет высокой удельной площади поверхности и удельной поверхностной энергии наночастиц SiO_2 и наночастиц углерода. Следствием наномодифицирования являются изменения структуры CSH геля:

повышение объемной доли фаз CSH геля, имеющих более высокую объемную плотность упаковки частиц гидросиликатов кальция до 29,4 %, и соответственно, более высокие механические характеристики – средний модуль упругости M в фазе повышается от 23,2 до 41,7 ГПа;

повышение средних по объему фаз значений M от 18,0 до 29–39 ГПа, значений H – от 1,32 до 1,40–1,49 ГПа;

уменьшение отношения ширины распределения объемной доли CSH геля по модулю упругости M к среднему значению M в фазе от 0,457 до 0,283–0,364, и повышение структурной упорядоченности в фазах CSH геля.

Основываясь на результатах наноиндентирования можно сделать вывод о том, что CSH гель ведет себя механически как наногранулированный материал, поведение которого обусловлено контактными силами в точках контакта частицы с частицей, а не самими минеральными свойствами:

анализ доказывает существование уникальной CSH наночастицы, которая лежит в основе наногранулярного поведения CSH. Предполагается, что это поведение является результатом реакций гидратации, во время которых частицы CSH выпадают в осадок случайным образом и просачиваются за пределы плотности упаковки 50 %. По мере протекания гидратации наногранулярные единицы соприкасаются друг с другом, генерируя контактные поверхности и точки контакта, создавая в ходе этого процесса более плотный материал;

нанозернистая сборка в цементирующих материалах существует в большом разнообразии плотностей: от нижнего порога перколяции 50 % до почти твердого состояния, что согласуется с большими площадями поверхности цементирующих материалов, а также с исследованиями распределения по размеру пор материалов на основе цемента. Но в среднем процесс гидратации приводит к материалу, поведение которого характеризуется двумя предельными плотностями упаковки, которые связаны с характерной фазой LD CSH и фазой HD CSH. Эти пределы упаковки не являются детерминированными, т. е. материал в процессе своего создания движется к этим предельным состояниям. Фактически, рассматриваются эти предельные состояния упаковки как максимально плотная упаковка, которая достигается в ходе случайной генерации наночастиц во время гидратации. Каждая фаза, LD CSH и HD CSH, охватывает некоторый диапазон плотностей, о чем свидетельствуют стандартные отклонения со средним значением, сосредоточенным вокруг предела случайной упаковки ($\eta = 64$ %) и кубической или шестиугольной близкой упаковки ($\eta = 74$ %) сфер.

Благодарности. Авторы выражают глубокую благодарность профессору В. В. Потапову за поддержку.

Acknowledgments. Authors thanks to professor V. V. Potapov for assistance.

Список использованных источников

1. Constantinides, G. The nanogranular nature of C–S–H / G. Constantinides, F. J. Ulm // *J. Mechanics Phys. Solids.* – 2007. – Vol. 55, N 1. – P. 64–90. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2006.06.003>
2. Получение комплексной добавки для повышения прочности бетона на основе нанодисперсного диоксида кремния гидротермальных растворов / В. В. Потапов [и др.] // *Фундаментальные исследования.* – 2012. – № 9-2. – С. 404–409.
3. Modification of Cement Concrete by Admixtures Containing Nanosized Materials / S. A. Zhdanok [et al.] // *J. Eng. Phys. Thermophys.* – 2020. – Vol. 93, N 3. – P. 669–673. <https://doi.org/10.1007/s10891-020-02163-y>
4. Nanoindentation method for studying the structure of modified cement stone / E. N. Polonina [et al.] // *J. Eng. Phys. Thermophys.* – 2021. – Vol. 94, N 5. – P. 1194–1207. <https://doi.org/10.1007/s10891-021-02400-y>
5. Mechanism for Improving the Strength of a Cement Material Modified by SiO₂ Nanoparticles and Multiwall Carbon Nanotubes / E. N. Polonina [et al.] // *J. Eng. Phys. Thermophys.* – 2021. – Vol. 94, N 1. – P. 67–78. <https://doi.org/10.1007/s10891-021-02274-0>

References

1. Constantinides G., Ulm F. J. The nanogranular nature of C–S–H. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2007, vol. 55, no. 1, pp. 64–90. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2006.06.003>
2. Potapov V. V., Gorev D. S., Tumanov A. V., Kashutin A. N., Goreva T. S. Receiving a complex additive for increase of durability of concrete on the basis of nanodisperse dioxide of silicon of hydrothermal solutions. *Fundamental'nye issledovaniya = Fundamental research*, 2012, no. 9-2, pp. 404–409 (in Russian).
3. Zhdanok S. A., Potapov V. V., Polonina E. N., Leonovich S. N. Modification of Cement Concrete by Admixtures Containing Nanosized Materials. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2020, vol. 93, no. 3, pp. 669–673. <https://doi.org/10.1007/s10891-020-02163-y>

4. Polonina E. N., Lahayne O., Eberhardsteiner J., Potapov V. V., Zhdanok S. A., Leonovich S. N. Nanoindentation method for studying the structure of modified cement stone. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2021, vol. 94, no. 5, pp. 1194–1207. <https://doi.org/10.1007/s10891-021-02400-y>

5. Polonina E. N., Potapov V. V., Zhdanok S. A., Leonovich S. N. Mechanism for Improving the Strength of a Cement Material Modified by SiO₂ Nanoparticles and Multiwall Carbon Nanotubes. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2021, vol. 94, no. 1, pp. 67–78. <https://doi.org/10.1007/s10891-021-02274-0>

Информация об авторах

Жданок Сергей Александрович – академик, д-р физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Передовые исследования и технологии (ул. Совхозная, д. 1, ком. 16, 223058, д. Лесковка, Минский р-н, Республика Беларусь). E-mail: ceo@art-pte.com.

Леонович Сергей Николаевич – д-р техн. наук, профессор, декан. Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sleonovich@mail.ru.

Полонина Елена Николаевна – канд. техн. наук, ст. преподаватель. Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grushevskay_en@tut.by.

Information about the authors

Zhdanok Siarhei A. – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Chief Researcher. Advanced Research and Technologies (1-16, Sovkhoznyaya Str., 223058, Leskovka village, Minsk district, Republic of Belarus). E-mail: ceo@art-pte.com.

Leonovich Sergei N. – D. Sc. (Engineering), Professor, Dean. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sleonovich@mail.ru.

Polonina Elena N. – Ph. D. (Engineering), Senior Lecturer. Belarusian National Technical University (Nezavisimosti Ave., 65, 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushevskay_en@tut.by.