

УДК 622.733:537.064.32

САФРОНОВ ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ, канд. техн. наук, доцент,
v.n.safronov@mail.ru
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЕМАХ ПОДГОТОВКИ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА С МАГНИТОАКТИВИРОВАННОЙ ВОДОЙ ЗАТВОРЕНИЯ*

Проведен сопоставимый количественный фазовый анализ структур цементного камня в 28 сут твердения при различных технологических предварительно проводимых приемах подготовки цементного теста с наномодификаторами. В качестве базового объекта исследований принята технологическая схема подготовки цементного теста «цемент + нанодобавка + вода затворения». В ходе проведения работы, наряду с оценкой усредненной прочности при принятой к исследованию серии, для каждого объекта исследований оценивалась прочность анализируемого образца цементного камня как максимальное значение в серии ему подобных по составу и технологии подготовки. Установлена идентичность корреляции значений прочностей для принятых объектов исследований. Количественный фазовый анализ проведен для 6 технологических приемов подготовки цементного теста на основе метода Ритвельда. Установлено, что к основным фазам исследуемого цементного камня относятся $\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$, $\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$, $\text{Ca}_2\text{H}_6\text{O}_{11}\text{Si}_3$, $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{Ca}$. Содержание фаз оценено по вкладу расчетных интенсивностей отдельных фаз в интегральную, которая, в свою очередь, сравнивалась с экспериментальной дифрактограммой. Были оценены также массовые доли решеток фаз. Установлено, что перечисленные фазы находятся в стабильном состоянии, в рамках которых допускается некоторое перераспределение атомов внутри решеток фаз, а также вариации числа атомов в ячейках.

Ключевые слова: цементный камень; метод Ритвельда; наномодификатор; активированная вода; прочность; цикловая обработка; фазовый состав; параметры решетки; кристаллическое строение.

VLADIMIR N. SAFRONOV, PhD, A/Professor,
v.n.safronov@mail.ru
Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia

STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF CEMENT BRICK AFTER DIFFERENT PROCESSING OF CEMENT PASTE MIXED WITH WATER

The paper presents the qualitative phase analysis of cement brick after 28 days of hardening and different processing of cement paste modified with nanoparticles. The cement-nanoagent-mixing water flow-chart is studied to prepare the cement paste. The correlation is determined

* Исследования проведены в Материаловедческом центре коллективного пользования (МЦКП ТГАСУ).

for strength values of investigated cements brick samples. The qualitative phase analysis is carried out for 6 processing methods using the Rietveld refinement. It is shown that the major phases of the cement brick are $\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$, $\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$, $\text{Ca}_2\text{H}_6\text{O}_{11}\text{Si}_3$, $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{Ca}$. The phase composition is estimated by the contribution of phase intensities to the integral intensity which, in turn, is compared to the experimental diffraction pattern. Mass fractions of phase lattices are calculated in the paper. It is found that the above mentioned phases are in a stable state, and a certain atom redistribution can be allowed inside the phase lattices as well as variations of the number of atoms in the cells.

Keywords: cement brick; Rietveld refinement; nanoagent; mixing water; strength; magnetic field cycling; phase composition; lattice parameters; crystalline structure.

Введение

Исследовалось количественное содержание фаз методом Ритвельда в цементном камне при различных технологических схемах подготовки цементного теста с наномодификатором и магнитной активацией воды затворения. Установлено, что к основным фазам исследуемого цементного камня относятся $\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$, $\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$, $\text{Ca}_2\text{H}_6\text{O}_{11}\text{Si}_3$, $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{Ca}$. Содержание фаз оценено по вкладу расчетных интенсивностей отдельных фаз в интегральную, которая, в свою очередь, сравнивалась с экспериментальной дифрактограммой. Были оценены также массовые доли решеток фаз. Установлено, что перечисленные фазы находятся в стабильном состоянии, в рамках которых допускается некоторое перераспределение атомов внутри решеток фаз, а также вариации числа атомов в ячейках.

Цементный камень относится к многофазным материалам С-Н-S переменного состава. В разнообразных условиях внешнего воздействия, гидратирования, помола, затворения обработанной магнитным полем водой исходного состояния цемента обнаруживается вариация количественного состава цементного камня [1–4]. В научной литературе мало обращается внимания на стабильность решеток разнообразных фаз С-Н-S, экспериментально наблюдаемых в цементном камне [5–7]. Представляется актуальным детальное исследование количественного содержания фаз цементного камня при использовании наномодификаторов и магнитоактивированной воды для затворения теста, анализ стабильности решеток фаз, а также возможность вариации числа атомов в С-Н-S в условиях стабильности решеток.

Целью настоящего раздела является исследование методом Ритвельда структурного состояния цементного камня, подготовленного при различных технологических схемах подготовки цементного теста; определение количественного состава, массовой доли отдельных фаз, перераспределение доли в цементном камне различных состояний; идентификация особенностей структурных параметров кристаллических фаз: параметров решеток, определение структурной информации фаз цементного камня при различных технологических схемах подготовки теста.

Структурные свойства твердеющего цементного камня

Рентгеноструктурные исследования плоских граней цементного камня проводились на дифрактометре ДРОН4-07, который был модифицирован к цифровой обработке сигнала. Съемки производились на медном излучении

(K_{α}) по схеме Брэгга – Брентано с шагом $0,02^{\circ}$, временем экспозиции в точке 1 с и в угловом диапазоне $16\text{--}81^{\circ}$. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 30 кВ, ток пучка 25 мА. Дифрактограммы цементного камня для 6 агрегатных состояний, приготовленных при различных технологических схемах с использованием наномодификатора, приведены на рис. 1.

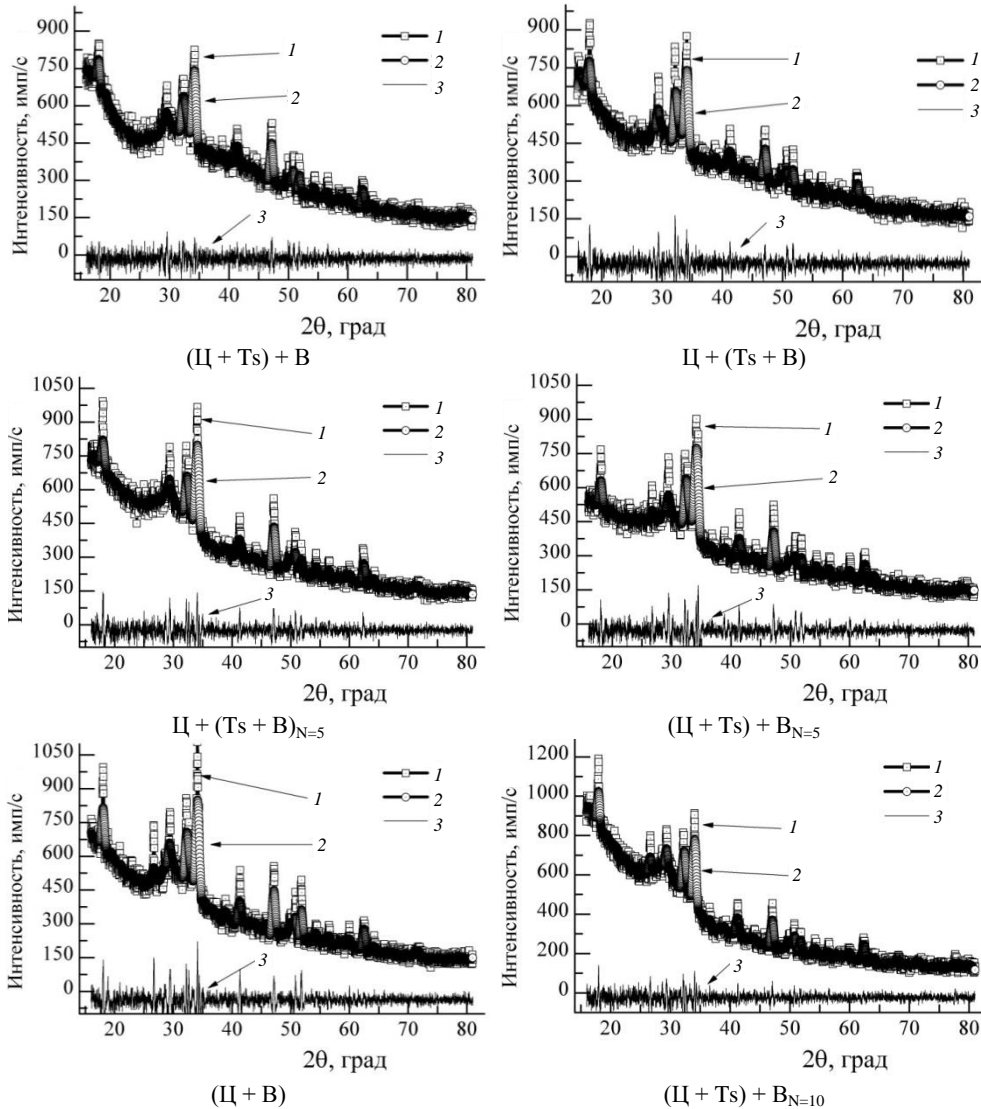


Рис. 1. Дифрактограммы цементного камня:

1 – экспериментальная интенсивность; 2 – теоретическая интенсивность; 3 – разность интенсивностей

В количественном фазовом анализе (КФА) методом Ритвельда оценивается вклад интенсивностей отдельных решеток минералов в интегральную интенсивность нелинейным методом наименьших квадратов разности инте-

гральных и экспериментальных интенсивностей рентгеновского излучения в зависимости от вариации профильных, структурных параметров решеток фаз. На дифрактограммах (рис. 1) указаны экспериментальная, теоретическая интенсивности отраженного рентгеновского излучения, а также их разность в зависимости от угла отражения. Теоретическая интенсивность рассчитана на основе суперпозиции интенсивностей отдельных фаз после полнопрофильного уточнения параметров структур [8]. В табл. 1 приведены номера эталонных карточек базы COD [9], которые использовались для КФА, химические формулы, имя, число атомов, параметры решеток и пространственная группа. Результаты КФА методом Ритвельда, доля интенсивности рентгеновского излучения отдельных фаз, а также массовая доля цементного камня исследуемых состояний приведены в табл. 2. При КФА методом Ритвельда была достигнута высокая сходимость расчетных интегральных интенсивностей к экспериментальным дифрактограммам. Критерии сходимости R_{wp} приведены в табл. 2. С хорошей степенью достоверности обнаруженное количественное содержание фаз оказывается доминирующим, т. к. суммарная интенсивность фаз для всех состояний портландцемента близка к единице (~100 %, табл. 2).

Количественный фазовый анализ портландцемента, приготовленного в различных режимах, показал, что в цементном камне доминируют фазы $\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$, $\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$, $\text{Ca}_2\text{H}_6\text{O}_{11}\text{Si}_3$, $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{Ca}$ (табл. 2). Доминируют в основном фазы $\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$ и $\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$. В табл. 2 для каждой фазы приведены уточненные параметры элементарных ячеек, а также объем ячеек. Методом Ритвельда установлено, что параметры ячеек для разных режимов подготовки цементного камня отличаются как относительно исходных значений (табл. 1), так и в зависимости от технологии применения наномодификатора и подготовки цементного теста (табл. 2). Для основной фазы ($\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$) при объединении нанодобавки с цементом, затворенным на магнитной воде при 10 циклах обработки, объем ячейки уменьшается, достигает своего минимума при активации дисперсной системы (Ц + Ts) при меньших значениях количественного цикла, а затем возрастает при других режимах подготовки теста. Объем решетки фазы $\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$, наоборот, в целом возрастает. Объем решетки фазы $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$ резко возрастает при технологической схеме Ц + (Ts + B) как при использовании магнитной активации, так и при ее отсутствии. Объем решетки данной фазы оказывается минимальным при режиме подготовки теста по схеме (Ц + Ts) + $\text{V}_{N=10}$. Для фазы $\text{H}_2\text{O}_2\text{Ca}$ объем решетки практически не меняется. В режимах контрольной серии и для схемы (Ц + Ts) + B минимальному объему ячейки соответствует максимальная доля фазы $\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$ (табл. 2). Для фазы $\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$ максимальному объему соответствует максимальная доля фазы в технологических режимах (Ц + Ts) + B и (Ц + Ts) + $\text{V}_{N=5}$. Для фаз $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{Ca}$ не наблюдается корреляция между долей фазы и объемом ячейки при вариации наномодификатора и различных технологических схемах подготовки цементного теста. Из анализа результатов КФА следует, что общим в портландцементе является доминирование фаз $\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$ и $\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$ во всех исследованных технологических режимах и использование наномодификатора (табл. 2).

Таблица 1

Исходные структурные данные эталонных решеток

Номер	Хим. формула	Число атомов	a, Å	b, Å	c, Å	α, град	β, град	γ, град	V	E, эВ	Кристаллическая система и класс
96-900-2246	Ca ₃ HO ₉ Si ₃	30	11,1247	7,3282	9,5885	97,64	89,31	89,40	774,636	-13847,353	P1, Triclinic
96-901-3985	Ca ₃ H ₆ O ₁₀ Si ₂	84	16,3473	5,8013	11,2696	95,40	124,87	83,89	871,260	-30750,000	P1, Triclinic
96-900-9534	Ca ₆ H ₂ O ₁₃ Si ₃	44	6,8516	6,9623	12,9005	89,97	98,154	100,70	598,350	-24084,511	P1, Triclinic
96-100-1769	H ₂ O ₂ Ca	12	3,5956	3,5956	4,9081	90	90	120	54,952	-1911,726	P-3m1, trigonal
96-152-9965	Ca ₅ H ₂ O ₁₀ Si ₂	40	11,410	4,913	8,9168	90	110,638	90	467,774	-	2/m, monoclinic
96-900-1777	Al ₂ Ca ₃ H ₁₂ O ₁₂	263	12,4181	12,4181	12,4181	90	90	90	1914,985	-	m-3m, Cubic
96-900-2247	Ca ₂ H ₆ O ₁₁ Si ₃	88	6,735	7,385	22,487	90	90	90	1118,458	-	C1m1, monoclinic
96-901-1877	Ca ₅ H ₂ O ₁₀ Si ₂	40	8,9148	11,4538	5,0721	90	90	106,55	496,430	-	2/m, monoclinic
96-900-5159	Al _{3,5} Ca ₃ H ₁₀ O ₁₂	203	12,5705	12,5705	12,5705	90	90	90	1986,359	-	m-3m, Cubic

Таблица 2

Уточненные параметры решеток отдельных фаз, доля интенсивности излучения и массовая доля порландцемента

Сокращенный номер	Хим. формула	a, Å	b, Å	c, Å	α, град	β, град	γ, град	V, Å ³	Доля интенсивности, %	Массовая доля, %	R _{впр} , %	Интегральная интенсивность, %
3985	Ca ₃ H ₆ O ₁₀ Si ₂	16,343089	5,80324	11,269581	95,43	124,90	83,86	870,798	48,61	55,00		
2246	Ca ₃ HO ₉ Si ₃	11,13868	7,287061	9,579256	97,71	88,64	90,02	770,281	19,61	20,52		
9534	Ca ₆ H ₂ O ₁₃ Si ₃	6,849845	6,944628	12,896503	89,86	98,25	101,13	595,483	18,59	14,37	6,04	99,68
9965	Ca ₅ H ₂ O ₁₀ Si ₂	11,305038	4,932076	8,866112	90,00	111,66	90,00	459,432	7,27	4,80		
1769	H ₂ O ₂ Ca	3,597949	3,597949	4,914714	90,00	90,00	120,00	55,098	5,56	4,97		

Продолжение табл. 2

Сокращенный номер	Хим. формула	a, А	b, А	c, А	α, град	β, град	γ, град	V, А ³	Доля интенси-ности, %	Массовая доля, %	R _{нпр} , %	Интегральная интенси-ность, %
3985	Ca ₃ H ₆ O ₁₀ Si ₂	16,346884	5,801036	11,266265	95,63	124,95	83,83	869,708	44,42	50,94		
9534	Ca ₆ H ₂ O ₁₃ Si ₃	6,855357	6,988924	12,932816	89,77	98,18	101,03	601,817	20,74	16,34		
9965	Ca ₃ H ₂ O ₁₀ Si ₂	11,348064	4,934544	8,844843	90,00	111,76	90,00	459,973	13,69	10,43	6,495	99,57
1769	H ₂ O ₂ Ca	3,597131	3,597131	4,915573	90,00	90,00	120,00	55,082	9,49	8,32		
1877	Ca ₅ H ₂ O ₁₀ Si ₂	8,841238	11,427856	5,043749	90,00	90,00	106,65	488,221	7,85	4,37		
1777	Al ₂ Ca ₃ H ₁₂ O ₁₂	12,353508	12,353508	12,353508	90,00	90,00	120,00	1632,681	3,34	9,57		
Технологический режим подготовки Ц + (Ts + B) _{N=5}												
3985	Ca ₃ H ₆ O ₁₀ Si ₂	16,340797	5,801963	11,267253	95,43	124,82	83,89	871,193	44,44	42,94		
9534	Ca ₆ H ₂ O ₁₃ Si ₃	6,859411	6,958061	12,927605	89,78	98,10	101,04	599,366	20,08	13,52		
1877	Ca ₃ H ₂ O ₁₀ Si ₂	8,964806	11,542532	5,119653	90,00	90,00	106,97	506,691	12,37	8,42	6,868	99,66
9965	Ca ₅ H ₂ O ₁₀ Si ₂	11,397057	4,938003	8,946658	90,00	111,44	90,00	468,656	11,87	11,06		
1769	H ₂ O ₂ Ca	3,596838	3,596838	4,911755	90,00	90,00	120,00	55,031	8,51	6,63		
5159	Al _{3,5} Ca ₃ H ₁₀ O ₁₂	12,373631	12,373631	12,373631	90,00	90,00	90,00	1894,486	2,36	17,38		
Технологический режим подготовки (Ц + Ts) + B _{N=5}												
3985	Ca ₃ H ₆ O ₁₀ Si ₂	16,346029	5,801323	11,267863	95,31	125,00	83,86	869,568	59,78	62,94		
9534	Ca ₆ H ₂ O ₁₃ Si ₃	6,848183	6,968997	12,901426	89,47254	98,14	100,05	600,081	10,33	8,36		
2247	Ca ₂ H ₆ O ₁₁ Si ₃	6,797911	7,285773	22,419199	90,00	91,32	90,00	1110,080	7,79	10,19	7,297	99,71
1769	H ₂ O ₂ Ca	3,597023	3,597023	4,917565	90,00	90,00	120,00	55,101	7,28	6,26		
9965	Ca ₅ H ₂ O ₁₀ Si ₂	11,513556	5,018291	8,991279	90,00	110,78	90,00	485,708	7,56	7,32		
1877	Ca ₃ H ₂ O ₁₀ Si ₂	8,897122	11,447577	5,088257	90,00	90,00	107,46	494,347	6,97	4,94		

Окончание табл. 2

Сокращенный номер	Хим. формула	a, Å	b, Å	c, Å	α, град	β, град	γ, град	V, Å ³	Доля интенсивности, %	Массовая доля, %	R _{нр} , %	Интегральная интенсивность, %
3985	Ca ₃ H ₆ O ₁₀ Si ₂	16,342869	5,799932	11,269651	95,42	124,85	83,90	870,851	72,02	77,86		
9534	Ca ₆ H ₂ O ₁₃ Si ₃	6,847834	6,953206	12,903461	89,87	98,20	100,94	596,836	13,88	10,37	7,142	99,79
9965	Ca ₃ H ₂ O ₁₀ Si ₂	11,385351	4,926467	8,930934	90,00	111,26	90,00	466,817	8,87	7,42		
1769	H ₂ O ₂ Ca	3,594718	3,594718	4,913867	90,00	90,00	120,00	54,989	5,02	4,25		
Технологический режим подготовки (Ц + Ts) + В _{N=10}												
3985	Ca ₃ H ₆ O ₁₀ Si ₂	16,337224	5,802686	11,269543	95,46	124,73	83,93	872,276	60,11	59,33		
9534	Ca ₆ H ₂ O ₁₃ Si ₃	6,86976	6,961536	12,906339	89,659	97,83	101,48	599,095	12,34	11,68		
1877	Ca ₅ H ₂ O ₁₀ Si ₂	8,836493	11,45693	5,107541	90,00	90,00	106,55	495,643	6,42	4,54		
1769	H ₂ O ₂ Ca	3,600929	3,600929	4,918612	90,00	90,00	120,00	55,233	6,29	5,04		
9965	Ca ₅ H ₂ O ₁₀ Si ₂	11,14025	4,898132	8,756185	90,00	111,39	90,00	444,865	5,54	4,27	6,225	99,76
2247	Ca ₂ H ₆ O ₁₁ Si ₃	6,701556	7,370189	22,463274	90,00	89,88	90,00	1109,498	5,21	4,80		
5159	Al _{3,5} Ca ₃ H ₁₀ O ₁₂	12,546401	12,546401	12,546401	90,00	90,00	90,00	1974,956	2,57	1,43		
1777	Al ₂ Ca ₃ H ₁₂ O ₁₂	12,554678	12,554678	12,554678	90,00	90,00	90,00	1978,867	1,28	8,91		

Доля отмеченных фаз оказывается значительной, особенно в технологических режимах (Ц + Ts) + $V_{N=5}$, в контрольном, (Ц + Ts) + $V_{N=10}$ с применением наномодификатора. К особенностям содержания фаз в портландцементе в зависимости от технологического регламента подготовки цементного теста, содержащего наномодификатор, следует отнести присутствие остальных фаз (табл. 2). В технологических схемах подготовки (Ц + Ts) + В, (Ц + Ts) + $V_{N=5}$, (Ц + Ts) + $V_{N=10}$ доля фазы $Al_2Ca_3H_{12}O_{12}$ незначительна, однако массовая доля имеет существенно большую величину. В остальных технологических схемах подготовки теста данная фаза не обнаружена.

Анализ результатов КФА показывает, что в портландцементе исследуемых состояний (табл. 2) доминируют фазы типа – $mCa-xH-yO-nSi$, где m , x , y , n – содержание атомов в ячейках различных фаз портландцемента. В зависимости от межатомного взаимодействия, вариации исследуемых состояний содержание атомов в ячейках существенно различается. Представляется актуальным квантовомеханическая оценка энергии ячеек, обнаруженных фаз портландцемента различных состояний с целью определения стабильности ячеек по отношению к расслоению на фазы чистых составов Ca, O, H₂ и Si. Детали расчетов энергии кристаллических решеток основных фаз из первых принципов приведены в работе [10]. Результаты расчетов приведены в табл. 3. Отрицательные значения энергии решеток означают, что решетки находятся в метастабильном состоянии. Стабильность фазы $mCa-xH-yO-nSi$ оценивалась на примере ячейки $Ca_3H_6O_{10}Si_2$, для которой были известны координаты всех атомов, а также атомов водорода. Для других фаз структурная информация эталонов оказывается неполной, координаты атомов H в базе COD [9] не приводятся, но в методе Reflex учитывается их возможное распределение в узлах ячеек. Стабильность оценивалась по формуле

$$\Delta E = E_c - \left(\frac{n_{co}}{38} E_o + \frac{n_{ch}}{2} E_H + \frac{n_{cca}}{12} E_{Ca} + \frac{n_{csi}}{8} E_{Si} \right), \quad (3)$$

где ΔE – энергия смешения решетки; E_o, E_H, E_{Ca}, E_{Si} – энергия кристаллических решеток «чистых» элементов O, H, Ca, Si; $n_{co}, n_{ch}, n_{cca}, n_{csi}$ – число атомов в ячейке $Ca_3H_6O_{10}Si_2$ портландцемента исследуемых состояний. Для фазы $Ca_3H_6O_{10}Si_2$ числа $n_{co}, n_{ch}, n_{cca}, n_{csi}$ равны 20, 2, 20, 8 соответственно. Для оценки энергий элементов O, H, Ca, Si использовались эталоны из COD [Там же]. Энергии E_o, E_H, E_{Ca}, E_{Si} оказались равными: –1736,136; –55,404; –4006,139; –858,155 соответственно. Результаты расчетов энергии смешения фазы $Ca_3H_6O_{10}Si_2$ портландцемента различных состояний приведены в табл. 4. Как видно из таблицы, энергия смешения ячеек фазы оказывается отрицательной. Фаза $Ca_3H_6O_{10}Si_2$ оказывается высокостабильной, т. к. она варьируется в пределах –21850,128; –23043,629 для различных распределений атомов Ca, H, O, Si в ячейках портландцемента исследуемых состояний, установленным методом Ритвельда. Энергия, равная $-\Delta E$, называется энергией связи. Необходимо отметить, что слагаемое в скобках в формуле смешения не превышает 7210 эВ. Поэтому ожидается, что решетки основных фаз $Ca_3H_6O_{10}Si_2$, $Ca_6H_2O_{13}Si_3$, $Ca_2H_6O_{11}Si_3$, $Ca_5H_2O_{10}Si_2$ также будут высокостабильными фазами. В самом деле, энергия решеток (табл. 1, 2) значительно превышает слагаемое 7210 эВ.

Таблица 3

Энергия решеток основных фаз

(Ц + Ts) + В		Ц + (Ts + В)		Ц + (Ts + В) _{N=5}		(Ц + Ts) + В _{N=5}		(Ц + В)		(Ц + Ts) + В _{N=10}	
Номер фазы	E, эВ	Номер фазы	E, эВ	Номер фазы	E, эВ	Номер фазы	E, эВ	Номер фазы	E, эВ	Номер фазы	E, эВ
3985	-29095,981	3985	-30206,3747	3985	-30138,8179	3985	-29800,0134	3985	-30148,6838	3985	-29297,939
2246	-14256,199	9534	-23782,691	9534	-23365,801	9534	-23848,980	9534	-23806,2697	9534	-23783,474
9534	-23786,462	1769	-1908,166	1769	-1904,142	1769	-1897,699	1769	-1849,0118	1769	-1804,7246
1769	-1904,335			9965	-14575,719			9965	395773,459	9965	

Таблица 4

Стабильность и энергия связи фаз $\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$

Сокращенный номер	Энергия, эВ			
	(Ц + Ts) + В	Ц + (Ts + В)	Ц + (Ts + В) _{N=5}	(Ц + Ts) + В _{N=5}
3985	-21850,128	-23043,629	-22920,667	-22710,658
				(Ц + В)
				(Ц + Ts) + В _{N=10}
				-22088,057

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для решеток фаз $m\text{Ca}-x\text{H}-y\text{O}-n\text{Si}$ (т. е. $\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$, $\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$, $\text{Ca}_2\text{H}_6\text{O}_{11}\text{Si}_3$, $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$) допускается некоторая вариация числа атомов m , x , y , n при сохранении решетками своей стабильности. Допускается также некоторое перераспределение отдельных атомов Ca, H, O, Si внутри решеток с целью повышения энергии связи решеток.

Таким образом, впервые выполнены исследования методом Ритвельда структурного состояния и фазового состава цементного камня с наномодификатором, приготовленного на магнитоактивированной воде затворения при различных технологических приемах его подготовки и различном количестве циклов активации.

Определен количественный состав, массовая доля отдельных фаз, перераспределение доли в цементном камне при различных технологических приемах смешения исходных компонентов. Исследование количественного состава портландцемента показало, что портландцемент исследуемых составов оказывается многофазным материалом, в котором доминируют фазы $m\text{Ca}-x\text{H}-y\text{O}-n\text{Si}$ переменного состава, а также $\text{H}_2\text{O}_2\text{Ca}$. Наибольшую долю составляет фаза $\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$. Установлена полная структурная информация обнаруженных фаз. Ожидается, что фазы находятся в высокостабильном состоянии даже в условиях некоторого перераспределения отдельных атомов внутри решеток, а также вариации числа атомов в ячейках фаз.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Влияние времени выдержки до затворения омагниченной воды на свойства цементных композитов* / В.Н. Сафронов, Г.Г. Петров, С.А. Кугаевская, Е.Ю. Щепинов, Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2010. – № 4. – С. 139–149.
2. *Роль цикловой магнитной обработки воды затворения в управлении свойствами и процессами гидратации и структурообразования цементных систем* // В.Н. Сафронов, Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов, Ю.А. Абзаев, С.А. Кугаевская, Т.А. Ермилова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2014. – № 4. – С. 135–148.
3. *Investigations of Activated Aqueous Media Using pH Measuring and Thermographic Analysis* / V. Safronov, S. Kugaevskaya, Yu. Sarkisov, N. Gorlenko, T. Ermilova, M. Kovaleva, D. Afanas'ev // Advanced Materials in Technology and Construction (AMTC-2015). AIP Conf. Proc., 2016. – 1698. – 060011-1–060011-5.
4. *Влияние цикловой магнитной обработки воды затворения на структурное состояние фаз цементного камня в различные сроки твердения* / Ю.А. Абзаев, Ю.С. Саркисов, В.Н. Сафронов, Н.П. Горленко, С.А. Кугаевская, М.А. Ковалева, Т.А. Ермилова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2016. – № 1. – С. 145–154.
5. *Вовк, А.И. Гидратация C_3S и структура C-S-H-фазы: новые подходы, гипотезы и данные* / А.И. Вовк // Цемент и его применение. – 2012. – № 3. – Условия доступа : http://www.slavutich-media.ru/catalog/beton_i_zhelezobeton/
6. *Тейлор, Х. Химия цемента* / Х. Тейлор. – М. : Мир, 1996. – 560 с.
7. *Пашенко, А.А. Теория цемента* / А.А. Пашенко. – Киев : Строитель, 1991. – 168 с.
8. *Моделирование структурного состояния аморфного Таркосила* / Ю.А. Абзаев, Н.О. Копаница, В.А. Клименов, Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко, О.В. Демьяненко, А.П. Завьялов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 3 (50). – С. 121–133.
9. *Crystallography Open Database*. – Условия доступа : www.crystallography.net

10. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении / А.А. Клопотов, Ю.А. Абзаев, А.И. Потехаев, О.Г. Волокитин. – Томск : Изд-во ТГАСУ, 2012. – 275 с.

REFERENCES

1. Safronov V.N., Petrov G.G., Kugaevskaya S.A., Shcheptinov E.Yu., Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P. Vliyanie vremeni vyderzhki do zatvoreniya omagnichennoi vody na svoistva tsementnykh kompozitov [Influence of curing time before mixing on cement composition properties]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2010. No. 4. Pp. 139–149. (rus)
2. Safronov V.N., Gorlenko N.P., Sarkisov Yu.S., Abzaev Yu.A., Kugaevskaya S.A., Ermilova T.A. Rol' tsiklovoi magnitnoi obrabotki vody zatvoreniya v upravlenii svoistvami i protsessami gidratatsii i strukturoobrazovaniya tsementnykh sistem [Mixing water magnetic activation cycle effect on hydration and structure formation of cement systems]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2014. No. 4. Pp. 135–148. (rus)
3. Safronov V., Kugaevskaya S., Sarkisov Yu., Gorlenko N., Ermilova T., Kovaleva M., Afanas'ev D. Investigations of activated aqueous media using Ph measuring and thermographic analysis. *Advanced Materials in Technology and Construction (AMTC-2015). AIP Conf. Proc.* 2016. 1698. 060011-1–060011-5.
4. Abzaev Yu.A., Sarkisov Yu.S., Safronov V.N., Gorlenko N.P., Kugaevskaya S.A., Kovaleva M.A., Ermilova T.A. Vliyanie tsiklovoi magnitnoi obrabotki vody zatvoreniya na strukturnoe sostoyanie faz tsementnogo kamnya v razlichnye sroki tveredeniya [Cement brick structure modified by magnetic field water cycling after different periods of hardening]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2016. No. 1. Pp. 145–154. (rus)
5. Vovk A.I. Gidratatsiya C_3Si struktura C-S-H-fazy: novye podkhody, gipotezy i dannye [Hydration and structure of C-S-H phase: new approaches, hypotheses and data]. *Tsement i ego primeneniye*. 2012. No. 3. Available at: www.slavutich-media.ru/catalog/beton_i_zhelezobeton/ (rus)
6. Taylor H.F.W. Khimiya tsementa [Cement chemistry]. Moscow: Mir Publ., 1996. 560 p. (transl. from Engl.)
7. Pashenko A.A. Teoriya tsementa [Theory of cement]. Kiev: Stroitel' Publ., 1991. 168 p. (rus)
8. Abzaev Yu.A., Kopanitsa N.O., Klimenov V.A., Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P., Dem'yanenko O.V., Zav'yalov A.P. Modelirovanie strukturnogo sostoyaniya amorfnogo tarkosila [Structural state modeling of amorphous Tarkosil]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2015. No. 3. Pp. 121–133. (rus)
9. *Crystallography Open Database*. Available at : www.crystallography.net
10. Klopotov A.A., Abzaev Yu.A., Potekhaev A.I., Volokitin O.G. Osnovy rentgenostruktornogo analiza v materialovedenii [Principles of X-ray diffraction analysis in materials science]. Tomsk: TSUAB Publ., 2012. 275 p. (rus)