

УДК 544.175

**СПИНОВАЯ ХИМИЯ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ**Д.А. Афанасьев, Л.В. Цыро, Ю.С. Саркисов\*,  
Ф.Г. Унгер, С.А. Киселев, А.Ф. Унгер

Томский государственный университет

\*Томский государственный архитектурно-строительный университет

E-mail: a.dmitri.86@gmail.com

**Афанасьев Дмитрий Александрович**, аспирант кафедры физической и коллоидной химии Томского государственного университета.

E-mail: a.dmitri.86@gmail.com

Область научных интересов: квантовая химия, физико-химические методы исследования, создание новых композиционных цементных материалов с заданными свойствами.

**Цыро Лариса Васильевна**, канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Томского государственного университета.

E-mail: tsyro@xf.tsu.ru

Область научных интересов: нефтехимия, строение молекул, квантовая химия.

**Саркисов Юрий Сергеевич**, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой химии Томского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail:

yu-s-sarkisov@yandex.ru

Область научных интересов: создание новых видов вяжущих и композиционных материалов различного технического назначения на основе оксидсодержащего сырья.

**Унгер Феликс Гергардович**, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Томского государственного университета.

E-mail: unger@xf.tsu.ru

Область научных интересов: строение материи (структура микрочастиц, способы построения из них макрочастиц, поля, теория их построения).

Представлены результаты исследования сухих цементов и цементных систем на их основе методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Показано, что процесс увеличения удельной поверхности частиц портландцемента сопровождается ростом спиновых центров. Проведены исследования прочностных характеристик портландцемента, активированного портландцемента, а также их смесей в различных соотношениях. Отражены изменения концентрации спиновых центров в ходе процесса затвердевания цементов. Высказаны перспективные направления изучения цементных систем методом радиоспектроскопии.

**Ключевые слова:**

Свободные радикалы, g-фактор, цемент, минералы.

**Введение**

Цемент является одним из главных строительных материалов и применяется для изготовления бетона, железобетона, асбестоцементных изделий, строительных растворов, многих других искусственных материалов различного технического назначения.

Улучшение свойств цемента при минимальных затратах энергии, а также создание цементных систем с уникальными свойствами позиционируется, как одна из актуальных задач в химии цемента [1–4].

Современные тенденции развития строительного материаловедения связаны с переходом к созданию многокомпонентных, многослойных, многоуровневых композиционных материалов с заданным набором свойств, их структурной и функциональной организацией, обеспечивающих их поведение, адаптированное к переменным факторам окружающей среды на протяжении всего срока эксплуатации, но и, как минимум, сохранность или повышение качества среды обитания.

Достижение этих целей, на наш взгляд, возможно на пути следования принципам нелинейной химии, бионики [5] и геоники [6, 7], согласно которым приоритет отдается природнобалансированным биосферносовместимым материалам и технологиям их получения.

В полной мере к таким материалам можно отнести бетоны нового поколения [8]. Отличительной особенностью производства таких цементных систем является учет физико-химических возможностей каждого компонента бетонных и строительных смесей, предыстории

**Киселев Станислав Андреевич**, аспирант кафедры физической и коллоидной химии Томского государственного университета.

E-mail:

stanislav.kiselev.89@mail.ru

Область научных интересов: квантовая химия, масс-спектрометрия, медицинские патогенные органо-минеральные объекты исследования.

**Унгер Алена Феликсовна**, аспирант кафедры физической и коллоидной химии Томского государственного университета.

E-mail: usbee@sibmail.com

Область научных интересов: квантовая химия, структура микрочастиц.

подготовки их взаимодействия друг с другом, осознанный выбор методов их активации и модифицирования механическими, физическими, химическими, биологическими и комбинированными внешними воздействиями [9, 10].

Технология цементов отличается попыткой многих исследований привлечь к описанию процессов твердения последние достижения современной химии и физики: квантовой механики, термодинамики необходимых процессов синергетики и физики твердого тела и др.

Что касается физико-химических методов исследования, в изучении цементных систем можно выделить следующие перспективные и успешно применяющиеся методы: ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) [11–14]. Остановимся на методах радиоспектроскопии. Метод ЯМР цементных систем получил бурное развитие на протяжении последних трех десятилетий, это скорее связано с модернизацией приборных парков (увеличение чувствительности и разрешения) и открытием новых возможностей данных аппаратов. На сегодняшний день существует огромное количество работ, посвященных исследованию цементных систем этим методом, основным преимуществом которого является избирательность изотопов ядерных спинов ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и др.). Резонансы этих ядер избирательно отражают соответствующие структуры, при этом аморфные и кристаллические фазы одинаково хорошо идентифицируются, что, в свою очередь, дополняет дифракционные

методы. ЯМР исследования цементных систем можно разделить на три ветви [15]:

- ЯМР высокого разрешения в твердых телах (High-resolution magic-angle spinning NMR) – получение структурных и количественных особенностей от ядер  $^{29}\text{Si}$  и  $^{27}\text{Al}$  в безводных и гидратированных фазах цемента;
- ЯМР  $^1\text{H}$  – получение информации о пористости цемента, количестве свободной/связанной воды;
- магнитно-резонансная томография (МРТ) – исследования на уровне мкм-мм для характеристики пор, трещин, диффузии воды.

Использование метода ЭПР для изучения цементных систем в сравнении с другими физико-химическими методами достаточно мало распространено среди исследователей. Отметим, что ЭПР спектрометры реагируют только на системы, содержащие неспаренные электроны, и позволяют обнаруживать и во многих случаях идентифицировать свободные радикалы. В литературе можно встретить относительно небольшое количество материала, посвященного данному направлению. В основном работы направлены на искусственное введение радикала или его получение путем воздействия на систему  $\gamma$ -облучением, и уже характер изменения этого радикала (ширина линии ЭПР, константа СТС и др.) исследователи пытаются связывать с какими либо особенностями системы. Этот огромный раздел ЭПР спектроскопии имеет название метод спиновых меток. Еще в 70-е гг. были опубликованы работы по исследованию клинкерных минералов методом ЭПР путем введения парамагнитных частиц марганца, а также генерируя спиновые центры (СЦ), воздействуя  $\gamma$ -облучением, т. е. опять же искусственно создавая парамагнетизм системы [16].

По всей видимости, в работе [17] впервые было зафиксировано наличие спиновых центров в сухих цементных системах без дополнительного воздействия на систему и отмечено, что СЦ железа и марганца могут быть использованы в качестве спиновой метки для изучения процессов кристаллизации и затвердевания цементной пасты. Однако экспериментальный материал, отражающий кинетику процесса твердения вяжущих материалов с использованием спино-

вой метки, представлен в работе [18], где высказано предположение о протекающих радикальных процессах и также установлено, что введение веществ, генерирующих свободные радикалы, приводит к увеличению прочности цементного камня. Видимо, исследователи были первыми, кто подчеркнул возможность протекания радикальных процессов при затвердевании цемента, кроме того в статье отмечается, что химические реакции, протекающие по радикальному механизму в течение длительного времени, трудно обнаружить прямой радиоспектроскопией образцов цемента, при этом прибор для снятия спектра ЭПР должен обладать высокой разрешающей способностью и чувствительностью.

Однако, как показывает практика, в цементах общее количество спиновых центров достигает  $10^{20} \dots 10^{22}$  спин/г [19], которые образуют в спектре ЭПР, как правило, широкую неразрешенную структуру, образованную в свою очередь набором так называемых линий тонкой структуры спектра. Это дает возможность исследовать изменение общей парамагнитной составляющей цементных систем, т. е. количественные изменения всех парамагнитных частиц, характеризующих систему в процессе твердения путем анализа спектра в широком диапазоне развертки магнитного поля методом прямой радиоспектроскопии с целью нахождения новых корреляций со свойствами получаемого материала. Конечно, наибольший интерес как научный, так и практический представляет повышение рабочей частоты и соответственно магнитного поля ЭПР-спектрометра с целью получения более разрешенной структуры спектра, которая отражала бы более конкретную ситуацию протекающих радикальных процессов. Также для цементных систем с характерной сверхтонкой структурой (СТС) спектра ЭПР, очень полезным может оказаться применение метода двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) для идентификации парамагнитных частиц.

В данной работе продолжены и значительно дополнены исследования цементов и цементных систем на их основе методом ЭПР спектроскопии, в частности проведен анализ клинкерных материалов, добавок в цемент – полипласт СП-1/СП-3/СП-4; рассмотрено влияние увеличения удельной поверхности портландцемента М-400 до  $\sim 18000$  см<sup>2</sup>/г на парамагнитные свойства частиц и фазовый состав материала. Ввиду индивидуальности получаемых спектров ЭПР цементных систем данный метод предложен как один из экспрессных методов идентификации вяжущего вещества. Кроме того, в работе проанализирована связь прочностных и спиновых характеристик цементов и высказано предположение о способе создания прочного материала.

### Экспериментальная часть

В работе применяется комплекс физико-химических методов исследования: методы ЭПР, ДЭЯР, РФА, рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА). В качестве основного метода исследования использовался ЭПР спектрометр JEOL JES-FA200 трех сантиметрового диапазона с частотой СВЧ излучения  $\sim 9,4$  ГГц. Развертка магнитного поля осуществлялась от 0 до 500 мТл.

Для расчета количества СЦ производится анализ формы первой производной линии поглощения ЭПР с последующим интегрированием и расчетом площади под кривой при помощи стандартного прикладного программного обеспечения, поставляемого с прибором.

С целью проведения более точных количественных измерений, независимых от диэлектрических параметров образца, использовался эталон рубинового стержня, «жестко» зафиксированный в резонаторе. Изначально производился расчет концентрации СЦ рубина по известной концентрации образца ванадилацетилацетоната ( $C_{\text{VAA}} = 5,50 \cdot 10^{20}$  спин/см<sup>3</sup>). После чего все вычисления для исследуемых образцов производились относительно рубина. Для расчета концентрации СЦ в спин/г использовалась насыпная плотность в г/см<sup>3</sup>.

Цемент затворяли дистиллированной водой в соотношении вода/цемент равном 0,34. Для активированной формы портландцемента и смеси на ее основе это соотношение варьировалось от 0,34 до 0,87. Отвердевание цемента происходило в воздушно-влажных условиях.

### Результаты и обсуждения

Спектры ЭПР основных минералов и глин, использующихся в производстве цемента, представлены в табл. 1.

Таблица 1. ЭПР данные для минералов и глин

Название образца	Общая концентрация спиновых центров, спин/г	Вид спектра
Гипс «Ергач»	$3,46 \cdot 10^{20}$	
Известняк	$6,10 \cdot 10^{20}$	
Глина желтая	$9,22 \cdot 10^{21}$	
Глина бурая	$3,73 \cdot 10^{21}$	
Глина пестрая	$4,35 \cdot 10^{21}$	
Глина красно-бурая	$6,70 \cdot 10^{21}$	
Глина синяя	$4,53 \cdot 10^{21}$	

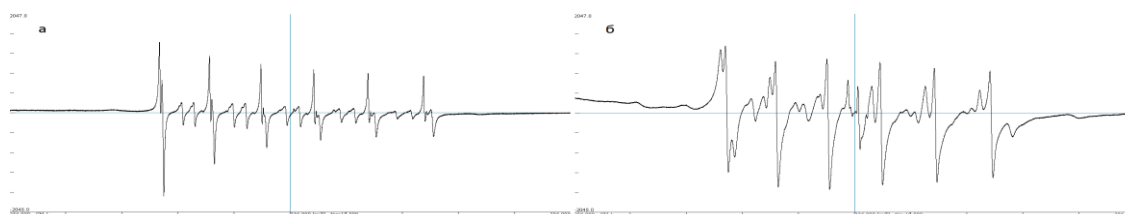
Из данных табл. 1 видно, что общая концентрация СЦ для данных образцов достигает значений порядка  $10^{21}$  спин/г.

Спектр ЭПР образцов глин состоит из неразрешенной широкой линии и слабовыраженного секстета в области  $g \sim 2$ , полученного от взаимодействия магнитного момента электрона парамагнитной частицы с ядром со спином равным  $5/2$  (Al, Mg, Mn). Значения соответствующих  $g$ -факторов приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Значения  $g$ -факторов секстетной линии в спектрах ЭПР образцов глин

Название образца	$g$ -фактор					
Глина желтая	2,1536	2,0934	2,0363	1,9790	1,9246	1,8711
Глина бурая	2,1535	2,0941	2,0362	1,9796	1,9241	1,8702
Глина пестрая	2,1537	2,0950	2,0367	1,9788	1,9241	1,8713
Глина красно-бурая	2,1530	2,0946	2,0362	1,9799	1,9256	1,8716
Глина синяя	2,1533	2,0942	2,0356	1,9798	1,9249	1,8704

Для образцов: известняк и гипс «Ергач» СТС спектра ЭПР, по всей видимости, является результатом взаимодействия магнитного момента электрона с более чем одним ядром (рис. 1). Спектр ЭПР гипса «Ергач» в области 286...386 мТл имеет достаточно сложный вид, а спектр ЭПР известняка в области 286...386 мТл представляет секстет, каждая линия которого отчетливо расщеплена на две. Возможно, это явление связано с наложением линий сверхтонкого взаимодействия, образованного от двух различных ядер со спином ядра равным  $5/2$ .



**Рис. 1.** Спектры ЭПР в области магнитного поля 286...386 мТл для образцов: а) известняк; б) гипс «Ергач»

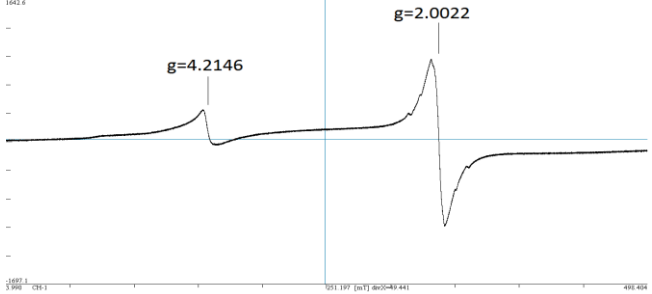
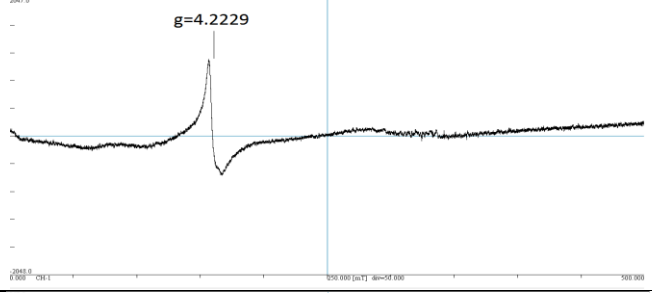
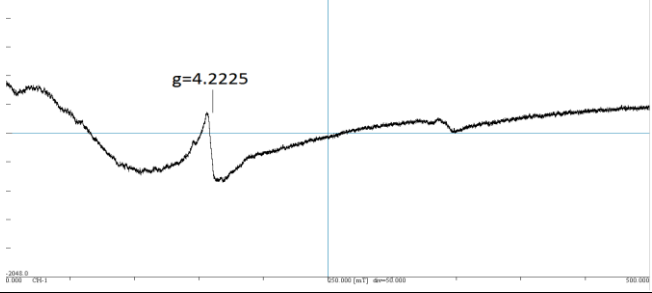
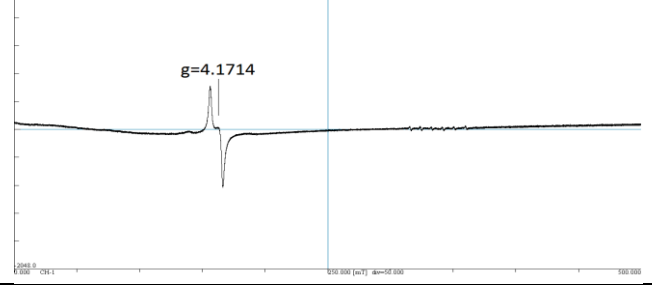
Исследование элементного состава методом РФЛА (табл. 3) показало, что секстет в спектре ЭПР может быть обусловлен наличием элементов Al, Mg и Mn. Хотя содержание марганца в образцах существенно меньше по сравнению с магнием, естественное распространение изотопов этих элементов с  $I = 5/2$  приравнивает их возможность образовывать СТС спектра ЭПР. Для решения подобных задач, т. е. установления природы ядра, дающего СТС спектра ЭПР, может быть использован метод ДЭЯР. Однако эксперименты, поставленные авторами в этом направлении, не привели к успеху, т. к. интенсивность линий СТС спектров ЭПР цементных систем не достаточна для получения адекватной картины ДЭЯР.

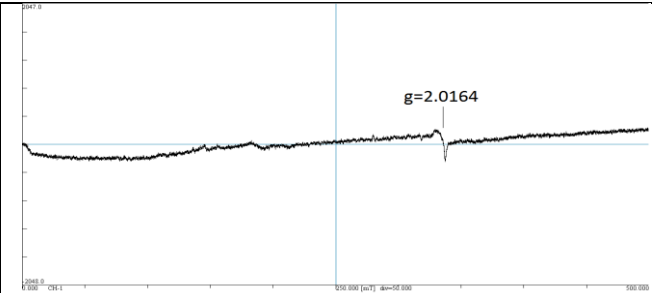
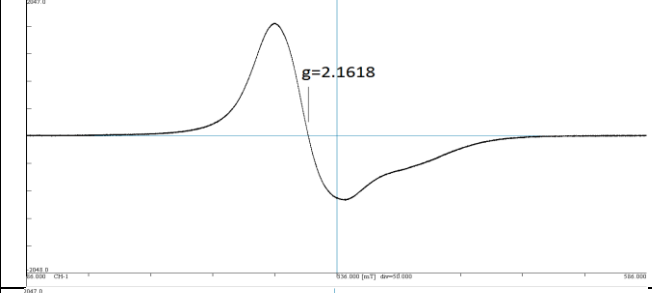
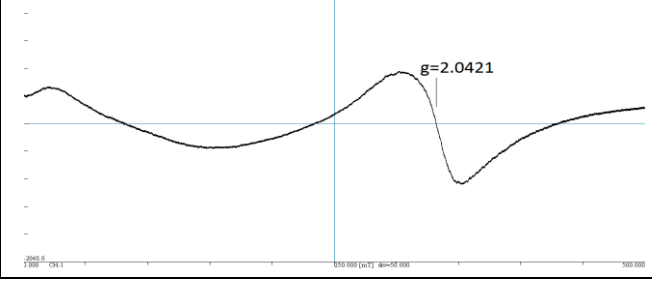
**Таблица 3.** Количественное содержание некоторых металлов в образцах

Металл	Содержание металла в образце, мас. %		
	Известняк	Глина желтая	Гипс «Ергач»
Mg	0,42	0,95	1,73
Ca	19,49	2,33	11,71
Al	0,35	3,38	0,29
Fe	0,57	2,72	0,28
Mn	0,02	0,07	0,02

Спектр ЭПР портландцементного клинкера, полученный совместным помолом глинистых и известняковых минералов с последующим отжигом, характеризуется двумя широкими линиями и слабовыраженным секстетом (табл. 4). Как известно, основными фазами портландцементного клинкера являются: трехкальциевый силикат, двухкальциевый силикат, трехкальциевый алюминат и алюмоферриты кальция [4]. ЭПР спектры данных минералов также представлены в табл. 4.

**Таблица 4.** ЭПР данные клинкера и клинкерных минералов

Название образца	Концентрация спиновых центров, спин/г		Вид спектра
	$C_{\text{общ}}$	$C_{4,2^*}$	
Клинкер	$3,80 \cdot 10^{20}$	$3,12 \cdot 10^{18}$	
Трехкальциевый силикат	$3,22 \cdot 10^{18}$	$1,03 \cdot 10^{18}$	
Двухкальциевый силикат	$1,11 \cdot 10^{19}$	$3,71 \cdot 10^{17}$	
Трехкальциевый алюминат	$2,04 \cdot 10^{20}$	$2,72 \cdot 10^{18}$	
Продолжение таблицы 4 на следующей странице.			

Монокальциевый алюминат	$2,73 \cdot 10^{19}$	$7,03 \cdot 10^{16}$	
Двухкальциевый феррит	$2,31 \cdot 10^{23}$	—	
Четырехкальциевый алюмоферрит	$1,54 \cdot 10^{21}$	—	
* $C_{4,2}$ – концентрация СЦ в области $g \sim 4,2$			

Наиболее парамагнитными минералами являются двухкальциевый феррит и четырехкальциевый алюмоферрит, концентрация СЦ достигает  $2,31 \cdot 10^{23}$  и  $1,54 \cdot 10^{21}$  соответственно. Для трехкальциевого алюмината наблюдается слабовыраженный секстет, значения соответствующих  $g$ -факторов представлены табл. 5.

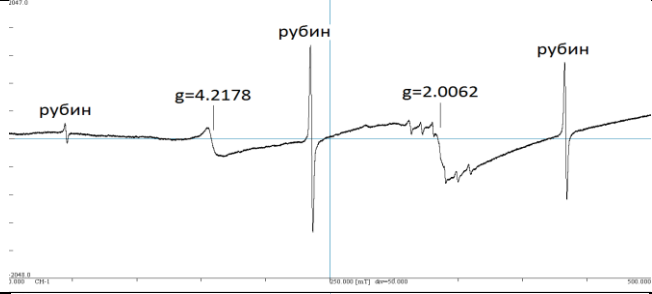
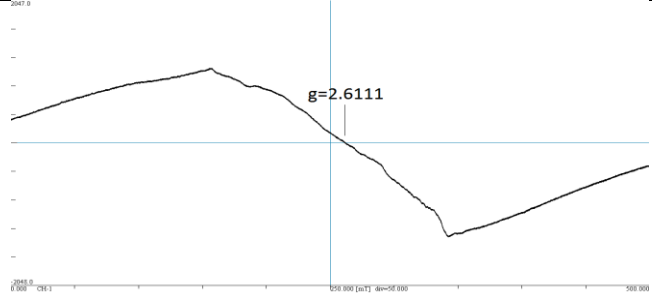
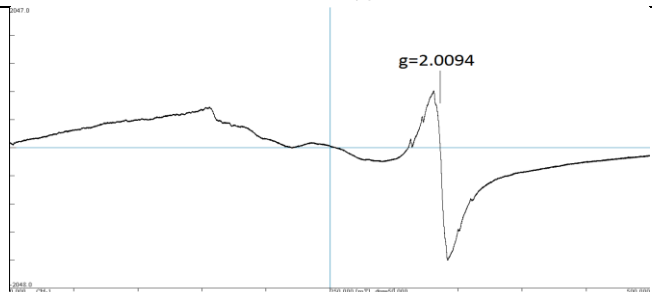
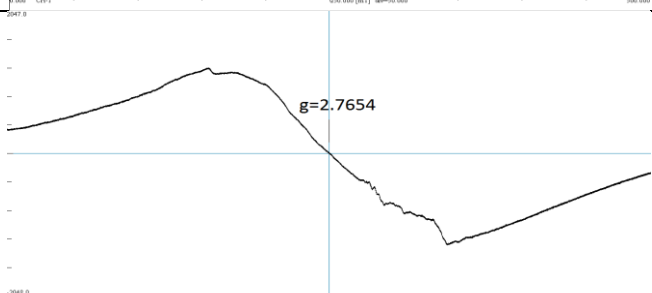
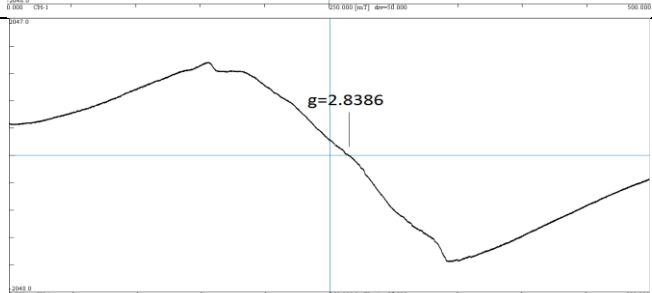
**Таблица 5.** Значения  $g$ -факторов секстетной линии в спектре ЭПР трехкальциевого алюмината

g-фактор					
2,1442	2,0881	2,0340	1,9806	1,9299	1,8797

ЭПР спектры портландцемента и других цементных систем представлены в табл. 6. Все цементы в той или иной степени являются парамагнитными образцами. Концентрация СЦ для данных объектов исследования составляет  $10^{19} \dots 10^{22}$  спин/г.

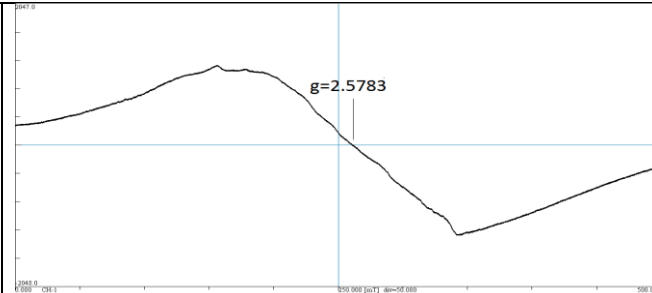
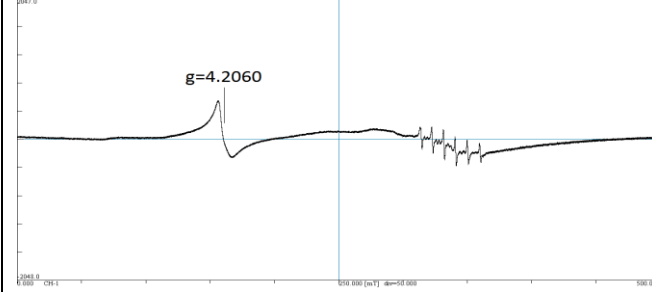
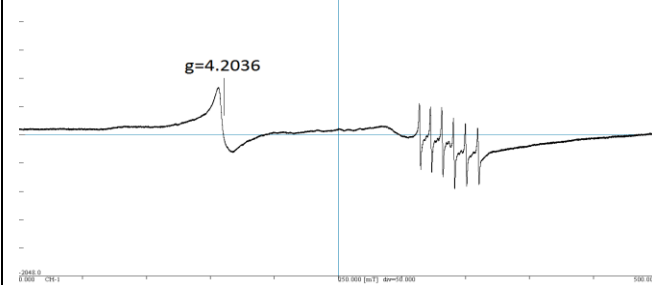


Таблица 6. ЭПР данные цементов

Название цемента	Концентрация спиновых центров, спин/г		Вид спектра
	$C_{\text{общ}}$	$C_{4,2}$	
Портландцемент М-400	$5,73 \cdot 10^{20}$	$4,26 \cdot 10^{18}$	
Напрягающий НЦ-10	$1,03 \cdot 10^{22}$	—	
Серый строительный М-400	$1,64 \cdot 10^{21}$	—	
Расширяющийся	$8,42 \cdot 10^{21}$	—	
Высокопрочный М-600	$9,60 \cdot 10^{21}$	—	

Продолжение таблицы 6 на следующей странице.



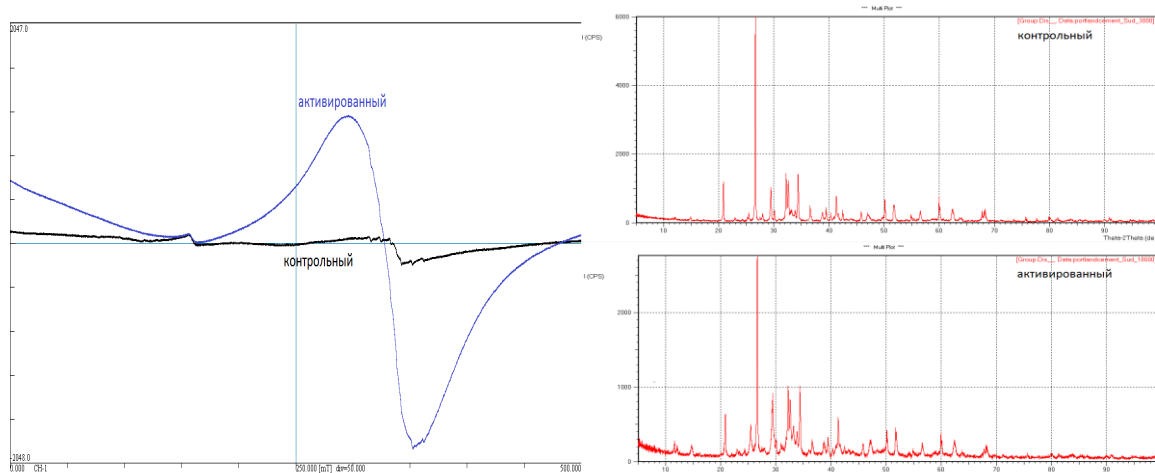
Быстротвердеющий М-500 Д-20	$1,01 \cdot 10^{22}$	–	
Турецкий белый М-500	$4,49 \cdot 10^{19}$	$2,71 \cdot 10^{18}$	
Шуровский белый М-500	$1,22 \cdot 10^{20}$	$4,65 \cdot 10^{18}$	

Спектры ЭПР данных цементов можно разделить на три группы по форме линии:

1. С широкой линией в диапазоне магнитного поля от 0 до 500 мТл (цементы: быстротвердеющий М-500 Д-20, высокопрочный М-600, расширяющийся, напрягающий НЦ-10). Концентрация СЦ  $10^{21} \dots 10^{22}$  спин/г.
2. Со слабо или неразрешенной линией в области  $g \sim 2$  и слабоинтенсивным пиком в области  $g \sim 4,2$  (цементы: серый строительный М-400, портландцемент М-400). Концентрация СЦ  $10^{20} \dots 10^{22}$  спин/г.
3. С секстетом в области  $g \sim 2$  и синглетом в области  $g \sim 4,2$  (цементы: турецкий белый М-500, шуровский белый М-500). Концентрация СЦ  $10^{19} \dots 10^{20}$  спин/г.

В химии цемента один из путей повышения прочностных характеристик – это увеличение удельной поверхности частиц. В работах [20–22] отмечается, что механохимический процесс измельчения материалов силикатного состава сопровождается разрушением кристаллической решетки и разрывом силоксановой связи (Si–O–Si), в результате чего на поверхности могут образовываться ионы  $O_2Si_2^-$  и  $O_3Si_3^-$ , которые, в свою очередь, могут являться активными центрами присоединения. Возникает вопрос, как влияет процесс диспергирования частиц на концентрацию СЦ?

На рис. 7 приведены спектры ЭПР, полученные в одинаковых условиях (усиление, мощность СВЧ излучения и т. д.), портландцемента М-400 до активирования (контрольный) с удельной поверхностью  $3057 \text{ см}^2/\text{г}$  и после активирования (активированный) с удельной поверхностью  $18130 \text{ см}^2/\text{г}$ . Как видно, процесс повышения удельной поверхности частиц сопровождается значительным увеличением общей концентрации СЦ портландцемента. Элементный и фазовый составы отражены в табл. 7 и на рис. 2 соответственно. Фазовый состав после диспергирования не изменяется, можно заметить уменьшение интенсивности кристаллических рефлексов, а как следствие, понижение степени кристалличности с 72 % до 59 %.



**Рис. 2.** Спектры ЭПР и рентгенофазового анализа образцов портландцементов М-400 контрольного и активированного

**Таблица 7.** Элементный состав образцов портландцементов М-400 исходного и активированного

Элемент	Содержание элемента в образце, мас. %	
	контрольный	активированный
O	43,44	43,50
Ca	26,17	26,05
Si	24,07	20,44
Al	1,71	2,44
S	1,42	2,97
Fe	1,31	1,85
K	0,65	1,13
Mg	0,64	0,79
Na	0,27	0,32
Ti	0,15	0,21
Cr	0,04	0,09
Sr	0,04	0,05
Mn	0,03	0,05
P	0,02	0,04
C	0,02	0,04
Zn	0,01	0,02
Ni	0,01	0,01

Прочность на сжатие активированной формы портландцемента М-400 значительно уступает его контрольной форме на всех исследованных сроках схватывания (табл. 8). Однако добавление небольших количеств до 10...15 % мас. активированной формы в исходный портландцемент приводит к повышению его прочности на сжатие до 15 %. Дальнейшее увеличение – более 15 % мас. активированной формы сопровождается снижением прочности на сжатие, что, по-видимому, связано с уменьшением плотности получаемого цементного камня. Добавление активированной формы до 15 % мас. приводит к незначительной потере плотности, которую компенсирует высокая активность добавляемых частиц.

По истечении одного дня твердения лучший результат прочности на сжатие среди образцов портландцемента показал образец с содержанием активированной формы 15 % мас. Однако после отвердевания в течение 7 и 28 дней максимальные значения прочности на сжатие отвечают образцам с содержанием активированной формы 10 и 5 % мас. соответственно. Такие результаты объясняются тем, что в начальные сроки схватывания упрочнение структуры происходит преимущественно за счет активированной фракции, а дальнейшее упрочнение структуры в существенной мере зависит от плотности получаемого материала, которая снижается с увеличением содержания активированной формы.

**Таблица 8.** Значения прочности на сжатие цементных систем за период твердения 1, 7 и 28 дней

Вид цемента	Прочность на сжатие, кг/см <sup>2</sup>		
	1 день	7 дней	28 дней
Контрольный (К)	174	415	603
К + 5 % А	183	456	670
К + 10 % А	185	469	616
К + 15 % А	201	429	502
К + 25 % А	168	355	402
К + 50 % А	161	261	368
К + 75 % А	107	214	305
Активированный (А)	84	141	212
Высокопрочный М600 Д0	261	660	720
Быстротвердеющий М500 Д20	147	680	720

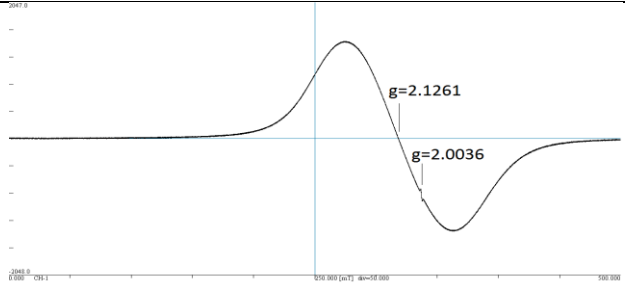
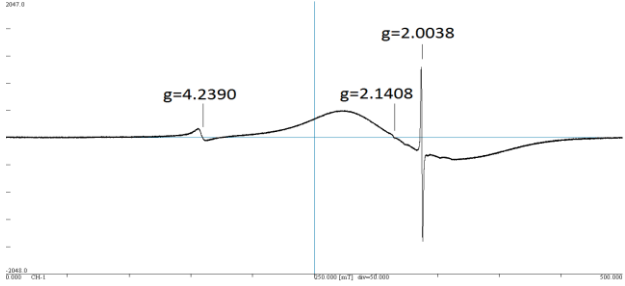
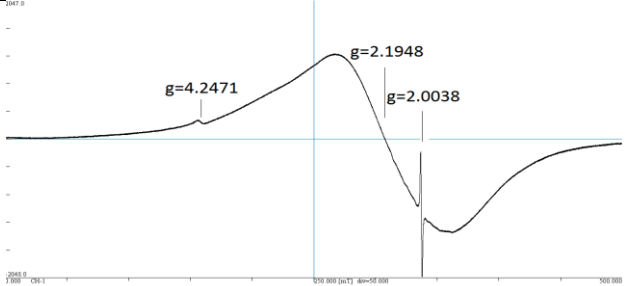
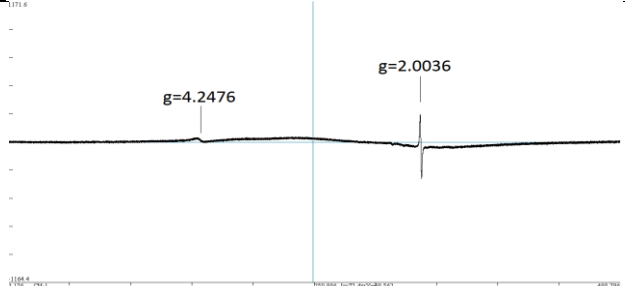
Если провести сравнительный анализ трех характеристик исследованных цементов: прочность, плотность, концентрация СЦ, то можно заметить, что цементы, обладающие максимальной прочностью – быстротвердеющий М500Д20 и высокопрочный М600Д0 – также характеризуются максимальной плотностью и максимальным значением концентрации СЦ (табл. 9). Следовательно, можно предположить, что для улучшения прочностных характеристик цемента при прочих равных условиях нужно создать систему с высоким содержанием парамагнитных частиц и достаточной плотностью, которая может быть достигнута соблюдением определенного распределения по размерам частиц согласно кривой Фуллера [23].

**Таблица 9.** Значения концентрации спиновых центров цементных систем за период твердения 3, 14 и 28 дней

Вид цемента	Общая концентрация парамагнитных центров, $\cdot 10^{21}$ спин/г			
	Сухие системы	3 дня	14 дней	28 дней
Контрольный (К)	0,38	0,71	0,46	0,32
К + 5 % А	0,69	0,74	0,75	0,65
К + 10 % А	0,87	1,13	0,92	0,78
К + 15 % А	1,26	1,14	1,04	1,04
К + 25 % А	1,61	1,35	1,31	1,24
К + 50 % А	2,46	2,10	1,94	1,90
К + 75 % А	3,63	2,74	2,69	2,42
Активированный (А)	4,93	4,44	3,28	3,16
Высокопрочный М600 Д0	9,83	11,3	8,38	7,56
Быстротвердеющий М500 Д20	10,1	12,1	9,80	8,39

ЭПР спектры исследованных добавок – суперпластификаторов приведены в табл. 10. Как видно, данные соединения также обладают спиновыми свойствами, спектры ЭПР имеют схожие особенности, а именно: узкая линия в области  $g \sim 2$ , широкая линия в области  $g > 2$  и линия с  $g$ -фактором  $\sim 4,2$ . Для образца криопласт сп15-1 широкая линия в области  $g \sim 2,3$  менее выражена.

**Таблица 10.** ЭПР данные добавок – суперпластификаторов

Название образца	Концентрация спиновых центров, спин/г		Вид спектра
	$C_{\text{общ}}$	$C_{4,2}; C_2^*$	
Полипласт СП-1	$2,2 \cdot 10^{21}$	–; $4,2 \cdot 10^{15}$	
Полипласт СП-3	$1,3 \cdot 10^{20}$	$6,6 \cdot 10^{17};$ $4,2 \cdot 10^{16}$	
Полипласт СП-4	$3,2 \cdot 10^{20}$	$1,2 \cdot 10^{16};$ $3,2 \cdot 10^{16}$	
Криопласт СП15-1	$2,4 \cdot 10^{19}$	$3,7 \cdot 10^{16};$ $7,4 \cdot 10^{15}$	

\*  $C_2$  – концентрация СЦ в области  $g \sim 2$

Высокие значения спиновой плотности могут определять пластифицирующие свойства исследуемых добавок.

### Выводы

1. Показано, что все материалы, используемые в технологической схеме получения портландцемента, являются парамагнитными веществами. Спектры ЭПР цементных систем в основном представляют собой неразрешенную широкую линию, которую в перспективе следует пытаться разрешить, прибегая к экспериментам на более высоких частотах и соответственно на более высоких магнитных полях.

2. Показано, что цементы обладают индивидуальными спектрами ЭПР, что позволяет рекомендовать использование этого метода для идентификации вяжущего материала как в исходном – сухом состоянии, так и в готовых конструкциях.
3. Отмечено, что если принять во внимание факт участия парамагнитных частиц в упрочнении получаемого цементного камня, регистрация структур с неспаренными электронами которых, исходя из концентрационных значений ЭПР, насчитывает достаточно большое количество, методом ЯМР будет затруднена. Это связано с уменьшением времени релаксации и как следствие уширением линии поглощения, а также с так называемым парамагнитным сдвигом в спектрах ЯМР. В данном случае может оказаться перспективным применение метода ДЭЯР, позволяющего получать спектры ЯМР с развязкой электронно-ядерного взаимодействия.
4. Показано, что процесс активации портландцемента М-400 – увеличение удельной поверхности до  $\sim 18000 \text{ см}^2/\text{г}$  – сопровождается увеличением концентрации ПЦ с  $5,7 \cdot 10^{20}$  до  $5,1 \cdot 10^{21}$  спин/г, при этом изменений в фазовом составе не наблюдается.
5. Высказано предположение, исходя из полученных результатов прочностных характеристик и ЭПР данных цементов, что для получения прочного цементного камня необходимо создать достаточную плотность материала с высоким (возможно определенным) значением концентрации парамагнитных центров при максимальной согласованности размерных характеристик частиц с кривой Фуллера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шмицько Е.И., Крылова А.В., Шаталова В.В. Химия цемента и вяжущих веществ. – СПб.: Проспект науки, 2006. – 206 с.
2. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
3. Чемоданов Д.И., Саркисов Ю.С., Круглицкий Н.Н. Физико-химическая механика оксидных систем. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1989. – 230 с.
4. Пащенко А.А. Теория цемента. – Киев: Будівельник, 1991. – 168 с.
5. Захаров В.Б., Мамонтов С.Г., Сивоглазов В.И. Биология: общие закономерности. – М.: Школа-Пресс, 1996. – 614с.
6. Верещагин В.И., Саркисов Ю.С. и др. Использование закономерностей геохимических процессов в технологиях искусственных материалов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 12–15.
7. Саркисов Ю.С., Кузнецова Т.В. Синергетика и принципы неравновесного строительного материаловедения // Техника и технология силикатов. – 2009. – № 4. – С. 2–6.
8. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. – М.: Изд-во АСВ, 2006. – 368 с.
9. Саркисов Ю.С. Управление процессами структурообразования дисперсных систем // Известия Вузов. Строительство. – 1993. – № 2. – С. 106–109.
10. Горленко Н.П., Саркисов Ю.С. Низкоэнергетическая активация дисперсных систем. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2011. – 264 с.
11. Richardson I.G. The nature of C-S-H in hardened cements // Cement and Concrete Research. – 1999. – № 29. – P. 1131–1147.
12. Sahu S., Badger S., Thaulow N. Determination of water–cement ratio of hardened concrete by scanning electron microscopy // Cement & Concrete Composites. – 2004. – № 26. – P. 987–992.
13. Bohris A.J., Goerke U., McDonald P.J., Mulheron M., Newline B., Page B. A broad line NMR and MRI study of water and water transport in portland cement pastes // Magnetic Resonance Imaging. – 1998. – V. 16. – № 5/6. – P. 455–461.
14. Johansson K., Larsson C., Antzutkina O.N., Forslinga W., Kotab H.R., Ronin V. Kinetics of the hydration reactions in the cement paste with mechanochemically modified cement 29Si magic-angle-spinning NMR study // Cement and Concrete Research. – 1999. – № 29. – P. 1575–1581.
15. Skibsted J., Hall C. Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale // Cement and Concrete Research. – 2008. – № 38. – P. 205–225.

16. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент. – М.: Стройиздат, 1974. – 328 с.
17. Lapcik L., Simek Z. Electron paramagnetic resonance study of dry cements // *Cement and Concrete Research*. – 1996. – V. 26. – № 2. – P. 237–242.
18. Лопанова Е.А. Радиоспектроскопические исследования процесса гидратации силикатов с помощью спиновых меток // *Вопросы материаловедения*. – 2004. – № 3. – С. 34–41.
19. Афанасьев Д.А., Цыро Л.В., Унгер А.Ф., Андреева Л.Н., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г. Спиновые аспекты в природе процессов твердения цемента // *Ползуновский вестник*. – 2009. – № 3. – С. 82–85.
20. Прокопец В. Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ // *Строительные материалы*. – 2003. – № 9. – С. 28–29.
21. Оголь В.Г., Кулебакин В.Г. Применение механохимической активации компонентов вяжущих, используемых в энергетическом строительстве, как эффективный вариант целенаправленного изменения их физико-химических и технологических свойств // *Современные наукоемкие технологии*. – 2005. – № 8. – С. 5.
22. Нестеров В.Ю., Гаврилова Ю.В., Хвастунов В.Л., Кузнецов Ю.С., Краснощеков А.А. Механохимическая активация силицитовых геосинтетических композиций // *Композиционные строительные материалы. Теория и практика: Сб. науч. трудов Междунар. научно-техн. конф.* – Пенза: ПДНТП, 2006. – С. 172–175.
23. Zhang T., Yu Q., Wei J., Zhang P. A new gap-graded particle size distribution and resulting consequences on properties of blended cement // *Cement & Concrete Composites*. – 2011. – № 33. – P. 543–550

Поступила 20.02.2012 г.