

УДК 54.052

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОДОБАВКИ КРЕМНЕЗЕМА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ПРИ СЖАТИИ СТРОИТЕЛЬНОГО РАСТВОРА М200

¹Кашутин А.Н., ¹Потапов В.В., ¹Шалаев К.С., ¹Горев Д.С., ²Горева Т.С.

¹Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский;

²Дальневосточный федеральный университет, филиал, Петропавловск-Камчатский,

e-mail: vadim_p@inbox.ru

Проведены эксперименты по изучению влияния наночастиц кремнезема на механические характеристики строительного раствора типа М200. Наночастицы кремнезема получали из гидротермальных растворов ультрафильтрационным мембранным концентрированием, накапливали в виде стабильных концентрированных золей. Размеры частиц кремнезема составляли диапазон 10–100 нм, удельная поверхность 60–500 м²/г, средним диаметром пор порошков, выделяемых из золей, 3–12 нм. Золи кремнезема вводили в систему цемент-песок-вода, смешивая с водой затворения. Расход диоксида кремния составлял от 0,05 до 0,5 масс. % от расхода цемента. После добавления золя кремнезема в воду затворения добавляли раствор суперпластификатора СП. Предел прочности при сжатии твердых образцов определяли в возрасте от 3 до 28 суток. Установлено влияние нанодобавки на плотность, скорость набора прочности, конечную прочность при сжатии в зависимости от массового процента нанодобавки диоксида кремния и различных значений водоцементного отношения В/Ц.

Ключевые слова: наночастицы, кремнезем, строительный раствор, прочность

APPLICATION OF THE NANOADDITIVE OF SILICON DIOXIDE FOR DURABILITY INCREASE AT COMPRESSION OF CONSTRUCTION M200 SOLUTION

¹Kashutin A.N., ¹Potapov V.V., ¹Shalaev K.S., ¹Gorev D.S., ²Goreva T.S.

¹DVO Russian Academy of Sciences nauchno-research geotechnological center,

Petropavlovsk-Kamchatsky;

²Far Eastern Federal University branch, Petropavlovsk-Kamchatsky, e-mail: vadim_p@inbox.ru

Experiments on studying of influence of nanoparticles of silicon dioxide on mechanical characteristics of construction solution of the M200 type are made. Nanoparticles of silicon dioxide received from hydrothermal solutions ultrafiltration membrane concoction, accumulated in the form of stable concentrated fill in. The sizes of particles of silicon dioxide made the range of 10–100 nanometers, specific a surface of 60–500 sq.m/g, with the average diameter of a time of the powders emitted from fill in, 3–12 nanometers. Silicon dioxide solution entered into system cement-sand-water, mixing with zatvoreniye water. The expense dioxide silicon made from 0,05 up to 0,5 masses. % from a consumption of water. After addition with золя silicon dioxide in water of a zatvoreniye added supersoftener solution. Strength at compression of firm samples defined aged from 3 till 28 days. It is established influence of a nanoadditive on density, speed of a set of durability, final durability at compression depending on mass percent of a nanoadditive of dioxide of silicon and various values of the water cement relation.

Keywords: nanoparticles, silicon dioxide, construction solution, durability

Развитие нанотехнологий и широкое применение наноматериалов в различных отраслях промышленности (электроника (нанотранзисторы, чипы), биохимические сенсоры, медицинские препараты, биотехнологические системы, катализаторы, пластмасса, полимеры, резина, керамика, пигменты, краски) позволяет рассчитывать на успешное применение в строительной индустрии [2].

Для изучения структуры бетона используют комплекс методов исследований, характерный для современных наноматериалов: электронная микроскопия (в т.ч. атомная силовая микроскопия, туннельная электронная микроскопия) [2], ядерный магнитный резонанс, малоугловое рентгеновское рассеяние, малоугловое рассеяние нейтронов, квазиупругое рассеяние нейтронов, спектроскопия, термогравиметрия, др. Комплекс экспериментальных методов

дополняет математическое моделирование структуры бетона методом молекулярной динамики.

На основе результатов, полученных с помощью указанных методов, появились новые представления о кинетике образования и структуры геля гидратов силиката кальция – С–S–Н (размеры, форма, плотность, др.). Гель С–S–Н удерживает бетон в твердом, цельном состоянии и сам по себе является наноматериалом. На малом масштабе (1–5 нм) гель С–S–Н имеет слоевую структуру, и слои проявляют тенденцию к скоплению в компактные домены, в которых расстояния между отдельными слоями С–S–Н составляют порядка нескольких нанометров. На большем масштабе (от 5 до 100 нм) домены формируют трехмерные структуры, имеющие форму диска размерами 60×30×5 нм³ (5 нм – толщина, длинная ось порядка 60 нм) – так называемые

C–S–H частицы. В ходе процесса гидратации увеличивается количество C–S–H частиц, частицы агрегируют, образуя три разновидности аморфного C–S–H геля на микроуровне (1 мкм):

- 1) C–S–H гель с низкой плотностью;
- 2) C–S–H гель с высокой плотностью;
- 3) C–S–H гель с ультравысокой плотностью.

С применением атомной силовой микроскопии установлено, что взаимодействие между поверхностями, слоями и доменами C–S–H или между цементными зернами электростатическое и не представляется классической теорией Дерягина–Ландау–Феербека–Оствальда (ДЛФО). Три разновидности C–S–H геля демонстрируют различные механические свойства: жесткость и твердость C–S–H геля с высокой и ультравысокой плотностью выше по сравнению с C–S–H гелем с низкой плотностью. Объемная пропорция в бетоне между разновидностями C–S–H геля зависит от цемента и условий приготовления замеса, но механические свойства (жесткость, твердость) C–S–H геля с высокой и низкой плотностью не меняются при переходе от одного цемента к другому. Гель C–S–H не имеет фиксированной стехиометрии, химический состав геля меняется от точки к точке внутри объема замеса, поэтому гель C–S–H характеризуют отношением Ca/Si. По данным сканирующей электронной микроскопии и трансмиссионной электронной микроскопии отношение Ca/Si варьируется внутри C–S–H геля в пределах 0,6–2,0.

С учетом этого интенсивно развивается новое направление – наномодифицирование (наноинжиниринг) бетонов. Направленное наномодифицирование может осуществляться по следующим направлениям:

- а) в твердых фазах;
- б) в жидкой фазе;
- в) на межфазных границах (жидкость–твердая фаза, твердая фаза–твердая фаза).

Для реализации огромного потенциала нанотехнологий в области цементных материалов необходимо решение задач:

- 1) гомогенное распределение наночастиц по объему бетона;

- 2) перевод лабораторных испытаний на уровень промышленного использования;

- 3) снижение себестоимости производства нанодобавок, удешевление и оптимизация технологии ввода нанодобавок.

Наночастицы, обладающие большой удельной поверхностью (до 1000 м²/г), отличаются химической активностью. Они могут действовать:

- 1) как центры, ускоряющие реакции гидратации;

- 2) как нанонаполнители, повышая плотность бетона и уменьшая пористость.

Большинство работ в области применения наночастиц для направленного улучшения характеристик бетона относится к нано-SiO₂ и к нано-TiO₂. Есть исследования по нано-Fe₂O₃, нано-Al₂O₃, нано-ZrO₂, нано-CuO и нано-монтмориллониту. В ряде работ рассмотрено получение наночастиц цемента и применение наносвязующего.

1. Получение золей. Характеристики золей

Наночастицы SiO₂ первоначально содержались в составе стабильных водных золей. Золи вводили в систему цемент-песок-вода добавлением к воде затворения и перемешиванием механической мешалкой в течение 60–90 с. Для получения золей выполняли мембранное концентрирование гидротермальных растворов. Гидротермальные растворы содержат SiO₂ за счет растворения алюмосиликатных минералов земной коры (ортоклаз, микроклин K(AlSi₃O₈), альбит Na(AlSi₃O₈), анортит Ca(Al₂Si₂O₈), др.) и поликонденсации молекул ортокремниевой кислоты. В недрах Земли в условиях повышенных давлений и температур в гидротермальных растворах образуются молекулы ортокремниевой кислоты (ОКК). После выхода раствора на поверхность давление и температура снижаются, раствор становится пересыщенным и в нем проходят гидролиз и поликонденсация молекул ОКК, приводящие к формированию сферических наночастиц кремнезема с радиусами 5–100 нм. Кроме кремнезема в исходном растворе находятся и другие компоненты, концентрации которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрация основных компонентов исходного гидротермального раствора

Компонент	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ^{2+, 3+}	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₃ BO ₃	SiO ₂ общ
Концентрация, мг/л	282,0	48,1	1,5	2,8	4,7	<0,1	<0,1	251,8	220,9	45,2	61,8	91,8	780,0

Поликонденсация молекул кремнекислоты проходит за счет конденсации силанольных групп, образования силосановых

связей и частичной дегидратации. Конечные размеры частиц кремнезема зависят в первую очередь от температуры и pH,

при которых проходит поликонденсация молекул ОКК. Повышение температуры поликонденсации приводит к увеличению конечных размеров частиц. Снижение pH и повышение температуры приводит к увеличению конечных размеров частиц. На стадии поликонденсации температуру варьировали в пределах от 20 до 72 °С, pH – от 9,2 до 4,0. При этом конечные средние радиусы частиц кремнезема в зависимости от температуры и pH были от 5 до 60 нм.

После завершения поликонденсации ОКК гидротермальных растворов и формирования наночастиц кремнезема определенных размеров проводили удаление воды с помощью ультрафильтрационных мембран и определяли характеристики концентрированных золей, как в предыдущей работе [2].

Наночастицы SiO₂ первоначально содержались в составе стабильных водных золей. Золи вводили в систему цемент-песок-вода добавлением к воде затворения и перемешиванием механической мешалкой в течение 60-90 с. Для получения золей выполняли мембранное концентрирование гидротермальных растворов. Гидротермальные растворы содержат SiO₂ за счет растворения алюмосиликатных минералов земной коры (ортоклаз, микроклин K(AlSi₃O₈), альбит Na(AlSi₃O₈), анортит Ca(Al₂Si₂O₈), др.) и поликонденсации молекул ортокремниевой кислоты. В недрах Земли в условиях повышенных давлений и температур в гидротермальных растворах образуются молекулы ортокремниевой кислоты (ОКК). После выхода раствора на поверхность давление и температура снижаются, раствор становится пересыщенным и в нем проходят гидролиз и поликонденсация молекул ОКК, приводящие к формированию сферических наночастиц кремнезема с радиусами 5-100 нм. Кроме кремнезема в исходном растворе находятся и другие компоненты, концентрации которых приведены в табл. 1.

Поликонденсация молекул кремниевой кислоты проходит за счет конденсации силанольных групп, образования силоксановых

связей и частичной дегидратации. Конечные размеры частиц кремнезема зависят в первую очередь от температуры и pH, при которых проходит поликонденсация молекул ОКК. Повышение температуры поликонденсации приводит к увеличению конечных размеров частиц. Снижение pH и повышение температуры приводит к увеличению конечных размеров частиц. На стадии поликонденсации температуру варьировали в пределах от 20 до 72 °С, pH – от 9,2 до 4,0. При этом конечные средние радиусы частиц кремнезема в зависимости от температуры и pH были от 5 до 60 нм.

После завершения поликонденсации ОКК гидротермальных растворов и формирования наночастиц кремнезема определенных размеров проводили удаление воды с помощью ультрафильтрационных мембран и определяли характеристики концентрированных золей, как в предыдущей работе [2].

Плотность золя, использованного в экспериментах повышения прочности строительного раствора – 1095 г/дм³, содержание SiO₂ в золе – 170 г/дм³ (15,5 масс. %).

Наименьшее значение среднего диаметра пор порошков, полученных сушкой золей кремнезема, имевших pH = 4–5, было около 3 нм. Наибольшее значение среднего диаметра пор – 9,6 нм – было достигнуто при сушке золя, имевшего pH = 9,0–9,2.

2. Повышение прочности строительного раствора М200 вводом добавки золя кремнезема

Выполнены эксперименты по повышению прочности при сжатии строительных растворов М200. Использовался портландцемент Р.О. 42,5 R (производства Китая, производитель «SHANDONG SHANLV CEMENT CO., LTD» (Вх 20)). Минералогический состав цемента приведен в табл. 2. Цемент имеет традиционный минералогический состав, суммарная массовая доля клинкерных минералов – 91 %, доля добавки около 10 %, что удовлетворяет требованию ГОСТ 10178–85.

Таблица 2

Содержание основных минералов в цементе согласно данным рентгенофазового анализа

Цемент	Содержание минералов, масс %				
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	сумма
Р.О. 42,5 R	51	22	6	12	91

Химический состав песка, использованного в экспериментах, дан в табл. 3.

Раствор суперпластификатора СП плотностью 1099 г/дм³ с содержанием твердой фазы 219,8 г/дм³ (20 масс. %) вводили в ко-

личествах [СП] = 0,5–1,0 масс. % по расходу цемента.

Испытания действия добавки золя кремнезема проводили на равноподвижных смесях: В/Ц контрольных образцов без добавки

SiO₂ было равно В/Ц в растворах, в которые вводили золь кремнезема. Золь кремнезема и раствор суперпластификатора добавляли в воду затворения и механически перемешивали. Однако при равном В/Ц и равном

количестве добавленного суперпластификатора осадка конуса была ниже в растворах, в которые вводили золь SiO₂ (табл. 4), т.е. жидкая нанодобавка повышала вязкость и жесткость замеса.

Таблица 3

Химический состав (масс. %) песка Халактырского месторождения (г. Петропавловск-Камчатский), использованного в экспериментах со строительными растворами М 200. ППП (120) – потери на прокалывание при 120 °С, ППП (1000) – потери на прокалывание при 1000 °С

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ППП (120)	ППП (1000)	P ₂ O ₅
55,24	0,89	16,17	4,07	5,17	0,17	5,32	7,12	2,93	0,68	0,37	1,71	0,11

Таблица 4
Осадка конуса при разных количествах SiO₂. В/Ц = 0,45

[SiO ₂], масс. %	[СП], масс. %	Осадка конуса, см
0,0	1,0	8,0–8,5
0,5	1,0	4,5–5,0
0,0	0,5	4,5–5,0
0,25	0,5	2,4–2,6
0,0	0,5	6,0–5,5
0,1	0,5	4,0–5,0
0,0	0,5	4,9–5,0
0,05	0,5	4,0–5,0

Снижение В/Ц приводило к повышению прочности при сжатии. В 7-дневном возрасте прочность при сжатии R₇(МПа) можно

аппроксимировать зависимостью от В/Ц (рис. 1):

$$R_7 = -280 \cdot (В/Ц)^2 + 203,6 \cdot (В/Ц) - 2,11 \quad (R^2 = 0,958). \quad (1)$$

Кривые набора прочности при сжатии при количестве [SiO₂] = 0,5, 0,25 масс. % представлены на рис. 2. Наиболее характерной следует считать результаты, представленные на рис. 2: добавка золя кремнезема способствует повышению скорости набора прочности. Отношение прочности при сжатии в 28-дневном возрасте к прочности при сжатии в 3-дневном возрасте составляло для образца без добавки SiO₂ R₂₈/R₃ = 1,92, а для образца с добавкой [SiO₂] = 0,5 масс. % R₂₈/R₃ = 1,34 (рис. 3). Таким образом, кривая набора прочности при сжатии образца без добавки кремнезема приближалась в более позднем возрасте к кривой набора прочности образца с добавкой.

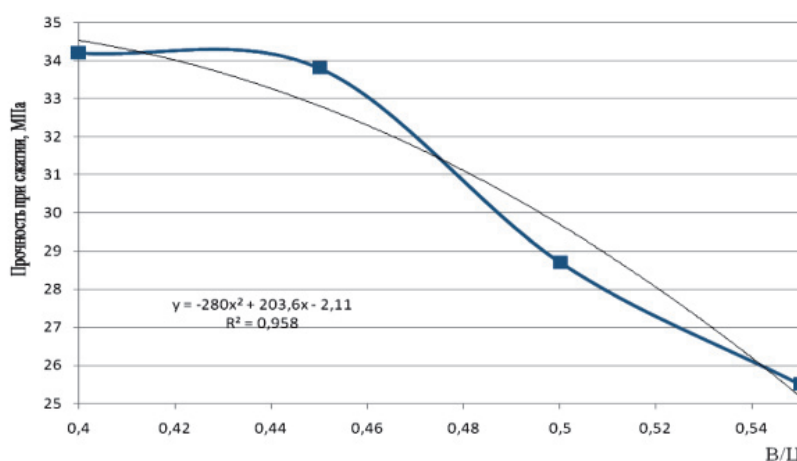


Рис. 1. Зависимость прочности при сжатии в 7-дневном возрасте от В/Ц

В табл. 5 для сравнения даны значения относительного приращения прочности по сравнению с контрольными образцами, имевшими равное В/Ц, в 3- и 7-дневном возрасте для разных количеств добавки

кремнезема, что показывает снижение приращения с возрастом бетона. На рис. 3 – относительное приращение прочности при сжатии в зависимости от количества SiO₂ при В/Ц = 0,45.

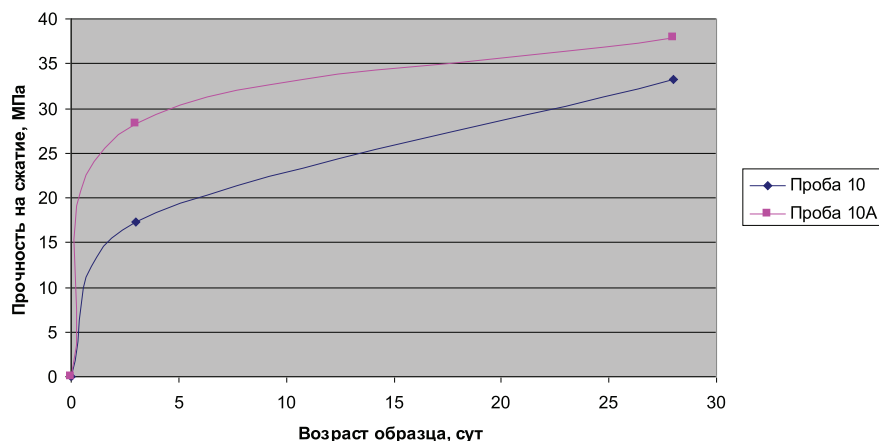


Рис. 2. Результаты повышения прочности при сжатии строительного раствора М200: 10 – с добавкой суперпластификатора СП-1 -1,0% (В/Ц – 0,45); 10А – с добавкой SiO₂ – 0,5%, суперпластификатора СП-1 – 1,0% (В/Ц – 0,45)

Таблица 5

Приращение прочности при сжатии в 3-дневном – ΔR_3 и 28-дневном возрасте – ΔR_{28} при разных количествах добавки нанокремнезема при В/Ц = 0,45

[SiO ₂], масс. %	ΔR_3 , %	ΔR_{28} , %
0,5	63,0	13,8
0,25	39,0	10,0
0,1	38,8	13,6
0,05	20,0	0,45

Выводы

С учетом результатов экспериментов, полученных различными авторами, данных экспериментов, выполненных нами, можно отметить, что удельная поверхность (S/m = от 50 до 500–1000 м²/г) наночастиц SiO₂ является решающим фактором повышения механических характеристик бетона,

способствуя активизации реакции гидратации силикатов кальция и образования гидратов С-S-H и изменение наноструктуры геля С-S-H.

1. Добавка нанокремнезема повышает скорость набора прочности таким образом, что отношение R_{28}/R_3 становится ниже по сравнению с контрольными образцами без нанодобавки.

2. В 3-дневном возрасте бетона действие нанодобавки SiO₂ проявляется значительно, начиная с расхода [SiO₂] = 0,05 масс. %, и прочность R_3 монотонно увеличивается при увеличении расхода [SiO₂] от 0,05 до 0,5 масс. %. В 28-дневном возрасте прочность R_{28} слабо зависит от расхода [SiO₂] = 0,5–0,1 масс. % (приращение 10–14% при В/Ц = 0,45), при расходе [SiO₂] = 0,05 масс. % приращение R_{28} оказывается несущественным.

3. Действие нанодобавки SiO₂ сильнее проявляется при низких В/Ц.

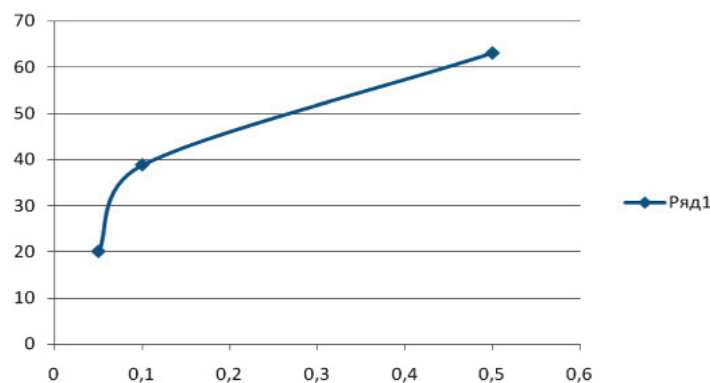


Рис. 3. Относительное приращение прочности при сжатии в 3-дневном возрасте при разных количествах добавки SiO₂. В/Ц = 0,45

Список литературы

1. Потапов В.В., Поваров К.О., Словоцов И.Б., Харлов А.Е. Разработка способов осаждения кремнезема из гидротермального теплоносителя // Химическая технология. – 2003. – № 5. – С. 8–13.

2. Влияние наночастиц кремнезема на прочностные характеристики цементных образцов / В.В. Потапов, Е.С. Шитиков, Н.С. Трутнев, В.А. Горбач, Н.Н. Портнягин // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – № 1. – С. 641–652.

3. Получение зольей поликремниевых кислот гидролизом тетраэтоксисилана / Е.А. Рябенко, А.И. Кузнецов, Б.З. Шалумов, А.Ф. Логинов, В.В. Дьякова // Получение и применение гидрозольей кремнезема: труды Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. – Вып. 107. – М.: Изд-во МХТИ им. Менделеева Д.И., 1979. – С. 38–41.

4. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодispersного кремнезема. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.

5. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодispersных оксидов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 286 с.

References

1. Potapov V.V., Povarov K.O., Slovcov I.B., Harlov A.E. Razrabotka sposobov osazhde-niya kremnezema iz gidrotermal'nogo teplonositelya. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2003. no. 5. pp. 8–13.

2. Potapov V.V., Shitikov E.S., Trutnev N.S., Gorbach V.A., Portnyagin N.N. Vliyanie nanochastic kremnezema na proch-

nostnye karakteristiki cementnykh obrazcov // *Fizika i khimiya stekla*. 2011. T. 37. no. 1. pp. 641–652.

3. Ryabenko E.A., Kuznecov A.I., Shalumov B.Z., Loginov A.F., D'yakova V.V. Poluche-nie zolej polikremnievykh kislot gidrolizom tetrae'toksisilana. V sbornike: Poluchenie i primeneniye gidrozolej kremnezema. *Trudy Moskovskogo khimiko-tekhnologicheskogo instituta im. D.I. Mendeleeva*. Вып. 107. М.: izd-vo MXTI im. Mendeleeva D.I. 1979. pp. 38–41.

4. Shabanova N.A., Sarkisov P.D. *Osnovy zol'-gel' tehnologii nanodispersnogo kremnezema*. М.: ИКЦ «Академкнига» 2004. 208 p.

5. Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D. *Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov*. М.: ИКЦ «Академкнига». 2006. 286 p.

Рецензенты:

Портнягин Н.Н., д.т.н., доцент, профессор кафедры «Теоретическая электротехника и электрификация нефтяной и газовой промышленности», Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, г. Москва;

Пюкке Г.А., д.т.н., профессор кафедры «Системы управления», ФГБОУ ВПО «Камчатский государственный технический университет», г. Петропавловск-Камчатский.

Работа поступила в редакцию 21.06.2013.