

УДК 54.052

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БЕТОНА НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

¹Потапов В.В., ¹Горев Д.С., ²Туманов А.В., ¹Кашутин А.Н., ³Горева Т.С.

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

²ОАО «Тульский домостроительный комбинат», Тула;

³ООО НПФ «Наносилика», Петропавловск-Камчатский

Проведены эксперименты по повышению прочности при сжатии и изгибе бетона вводом наночастиц SiO₂. Наночастицы SiO₂ в виде стабильных водных зелей получали из гидротермальных растворов с помощью ультрафильтрационного мембранного концентрирования. Наночастицы SiO₂ с размерами частиц 10–100 нм, удельной поверхностью 60–500 м²/г вводили в систему цемент-песок-вода после перемешивания с водой затворения в количестве от 0,01 до 0,3 масс. % по цементу. Для гомогенного распределения наночастиц SiO₂ использовали суперпластификатор в количестве 0,8–1,0 масс. % по цементу. Для приготовления бетона применяли ускоренную высокотемпературную технологию твердения. Прочность бетона при сжатии и изгибе измеряли в зависимости от массового процента нанодобавки. Установлено значительное влияние комплексной добавки – нанокремнезем в паре с суперпластификатором – на плотность, конечные прочности при сжатии и при изгибе твердых образцов.

Ключевые слова: гидротермальный раствор, нанокремнезем, суперпластификатор, комплексная добавка, прочность бетона при сжатии

RECEIVING A COMPLEX ADDITIVE FOR INCREASE OF DURABILITY OF CONCRETE ON THE BASIS OF NANODISPERSE DIOXIDE OF SILICON OF HYDROTHERMAL SOLUTIONS

¹Potapov V.V., ¹Gorev D.S., ²Tumanov A.V., ¹Kashutin A.N., ³Goreva T.S.

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

Petropavlovsk-Kamchatsky;

²ОАО «Tula house-building combine», Tula;

³Limited liability company scientifically Nanosilika product company, Petropavlovsk-Kamchatsky

Experiments on durability increase at compression are made and at a concrete bend by input of nanoparticles of SiO₂. SiO₂ nanoparticles in the form of stable water fill in received from hydrothermal solutions c the help of an ultra-filtrational membrane konsentrirovaniye. SiO₂ nanoparticles with the sizes of particles of 10–100 nanometers, a specific surface of 60–500 sq.m/g entered in into system cement-sand-water after hashing with zatvoreniye water in quantity from 0,01 to 0,3 masses. % on cement. For homogeneous distribution of nanoparticles of SiO₂ used super – softener in number of 0,8–1,0 masses. % on cement. To preparation of concrete applied the accelerated high-temperature technology of a tverdeniye. Durability of concrete at compression and at a bend measured depending on mass percent of a nanoadditive. Considerable influence of a complex additive – nanokremnezy together with supersoftener – on density, final durabilities is established at compression and at a bend of firm samples.

Keywords: hydrothermal solution, nanokremnezy, supersoftener, a complex additive, durability of concrete at compression

Перспективы применения методов нанотехнологий к бетонам

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 их и в строительной индустрии [1–5].

Для изучения структуры бетона используют комплекс методов исследований характерный для современных наноматериалов: электронная микроскопия (в т.ч. атомная силовая микроскопия, туннельная электронная микроскопия) [6], ядерный магнитный резонанс [7], малоугловое рент-

геновское рассеяние, малоугловое рассеяние нейтронов [8], квазиупругое рассеяние нейтронов [9], спектроскопия, термогравиметрия, др. Комплекс экспериментальных методов дополняет математическое моделирование структуры бетона методом молекулярной динамики [10].

На основе результатов, полученных с помощью указанных методов, появились новые представления о кинетике образования и структуры геля гидратов силиката кальция – C–S–H (размеры, форма, плотность, др.). Гель C–S–H удерживает бетон в твердом, цельном состоянии и сам по себе является наноматериалом. На малом масштабе (1–5 нм) гель C–S–H имеет слоистую структуру, и слои имеют тенденцию к скоплению в компактные домены, в которых расстояния между отдельными слоями

C–S–H составляют порядка нескольких нанометров. На большем масштабе (от 5 до 100 нм) домены формируют трехмерные структуры, имеющие форму диска, размерами $60 \times 30 \times 5$ 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) LD C–S–H гель с низкой плотностью;
- 2) HD C–S–H гель с высокой плотностью;
- 3) UD 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: C–S–H гель с высокой и ультравысокой плотностью имеет выше жесткость и твердость 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 варьирует 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 следующих 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.

Наночастицы SiO₂ согласно работам проявили свойство повышать прочность бетона [2, 3], водонепроницаемость [5], иммобилизацию Ca [5], продлевать срок эксплуатации бетона. Дополнительно, наночастицы SiO₂ ускоряют реакции гидратации трикальций силикатов и компонентов цементного замеса [5]. Показано, что нанокремнезем более активен при увеличении прочности бетона, чем микрокремнезем [5]. Ввод 10% (по цементу) нано-SiO₂ в комбинации с диспергирующими добавками (пластификаторы, суперпластификаторы) приводил к повышению прочности бетона в 28-дневном возрасте на 26%, при повышении прочности на 10% после ввода 15% микросилики [5]. Даже ввод 0,25% (по цементу) нано-SiO₂ способствовал повышению прочности бетона в 28-дневном возрасте на 10%, при повышении прочности при изгибе на 25% [5]. В [4] наночастицы SiO₂ получали с помощью золь-гель перехода в системе ТЭОС-этанол-вода. Гель высушивали, твердый SiO₂ прокачивали при температурах в диапазоне 400–800 °С. На конечные свойства нано-SiO₂ влияли условия синтеза в системе ТЭОС-этанол-вода (температура, pH, концентрации компонентов системы), а также температура прокаливания твердого SiO₂ (площадь поверхности, диаметр пор, активность) [4]. При вводе нано-SiO₂ в количестве 0,25% по цементу без пластификатора повышалась прочность при сжатии твердых образцов в раннем возрасте 1–3 суток до 6%, в 7-дневном возрасте приращенная прочность не наблюдали, в 28-дневном и 90-дневном возрасте наблюдали некоторое снижение прочности [4]. Добавление суперпластификатора в количестве 0,1% дополнительно с 0,25% нано-SiO₂ привело к повышению прочности при сжатии в 3–7-дневном возрасте на 28–30%, в 28-дневном возрасте – на 10% [4].

При использовании жидкого суперпластификатора Gaia, содержащего наночастицы SiO₂ размерами 3–150 нм и удельной площадью поверхности 20–1000 м²/г и пластифицирующий агент типа Megapol, при дозе Gaia 1,3% по цементу достигали трехкратное повышение прочности бетона при сжатии в 1-дневном возрасте и двухкратное повышение прочности 28-дневного бетона [2, 3]: в 1-дневном возрасте прочность бе-

тона с добавкой Gaia составила 68,2 МПа при прочности контрольного образца только 22,7 МПа, в 7-дневном возрасте соотношение прочности бетона с добавкой Gaia и контрольного образца было соответственно – 77,3 и 32,7 МПа, в 28-дневном возрасте – 91,7 и 45,2 МПа. При использовании Gaia было достигнуто снижение водопоглощения. Прочность при сжатии твердых образцов, приготовленных с использованием суперпластификатора Gaia, обнаружила зависимость от водоцементного отношения В/Ц. С повышением значения В/Ц прочность при сжатии в 28-дневном F_{28} возрасте падала [2, 3] по зависимости

$$F_{28} = 208,38 \cdot e^{-3,0881 \cdot \text{В/Ц}} \quad (R^2 = 0,97). \quad (1)$$

Получение золей SiO_2 , их характеристики

Наночастицы SiO_2 первоначально содер­жались в составе стабильных водных

золей. Золи вводили в систему цемент-песок-вода добавлением к воде затворения и перемешиванием механической мешалкой. Для получения золей выполняли мембранное концентрирование гидротермальных растворов. Гидротермальные растворы содержат SiO_2 за счет растворения алюмосиликатных минералов пород и поликонденсации молекул ортокремниевой кислоты. В условиях повышенных давлений и температур в недрах месторождений 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+}	$\text{Fe}^{2+, 3+}$	Al^{3+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	H_3BO_3	SiO_2 общ
Концентрация, мг/л	282	48,1	1,5	2,8	4,7	<0,1	<0,1	251,8	220,9	45,2	61,8	91,8	780

Поликонденсация молекул кремнекислоты проходит за счет конденсации силанольных групп, образования силоксановых связей и частичной дегидратации. Конечные размеры частиц кремнезема зависят в первую очередь от температуры и рН, при которых проходит поликонденсация молекул ОКК. На стадии поликонденсации температуру варьировали в пределах от 20 до 72 °С, рН – от 9,2 до 4,0. При этом конечные средние радиусы частиц кремнезема в зависимости от температуры и рН были от 5 до 60 нм.

После завершения поликонденсации ОКК гидротермальных растворов и формировании наночастиц кремнезема определенных размеров проводили удаление воды с помощью ультрафильтрационных мембран. При использовании ультрафильтрации наночастицы кремнезема задерживались мембранным слоем, а молекулы воды и ионы растворенных солей проходили через него. Использованы ультрафильтрационные мембраны капиллярного типа, материал мембранного слоя – полиэфирсульфон и полиакрилонитрил. Концентрирование проводили в три этапа: на первом этапе достигали содержаний SiO_2 от 3–10 г/дм³, на втором – 10–30 г/дм³, на третьем – 100–940 г/дм³ (10,0–62,2 масс. %), а доля воды уменьшалась до 90–37,8 масс. %. Плотность золей была в пределах – 999–1510 г/дм³, динамическая вязкость – 1–150 МПа·с, ра-

диусы частиц кремнезема – 5–135 нм, дзета-потенциал частиц – (–32,4 ... –42,5) мВ. Для качественного и количественного анализа размеров частиц в образце золя (ГВ), использованного в экспериментах, были проведены их определения на приборе ZetaPlus. Золь получен в технологическом режиме «глубокая вода» при температуре старения гидротермального раствора 70 °С. Продолжительность старения, в ходе которого проходили поликонденсация ортокремниевой кислоты и рост частиц SiO_2 , составляла 10–24 ч.

Гистограмма распределения частиц SiO_2 по размерам в золе ГВ приведена в табл. 2. Из приведенных данных следует, что для образца золя ГВ минимальный размер частиц составил 44,7 нм. Среднее значение диаметра частиц 88,63 нм, на частицы с диаметрами 44,7–100 нм приходится 60–65 % всей массы кремнезема.

Были выполнены определения характеристик пор порошка кремнезема, полученного путем вакуумной сублимации концентрированного водного золя. Измерения площади, объема и диаметра пор образцов кремнезема выполнены методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью поромера ASAP-2010N фирмы Micrometrics (США). Удельная площадь поверхности (БЭТ-площадь) порошка составила 52,6 м²/г, средний диаметр пор – 12,4 нм.

Таблица 2

Гистограмма распределения частиц SiO₂ в золе по диаметру *d*. Образец золя ГВ

<i>d</i> , нм	Кол-во, %	<i>d</i> , нм	Кол-во, %	<i>d</i> , нм	Кол-во, %	<i>d</i> , нм	Кол-во, %
0,4000	0,0	5,615	0,0	78,82	1,3	1106	0,0
0,4632	0,0	6,503	0,0	91,28	0,9	1281	0,0
0,5365	0,0	7,531	0,0	105,7	0,5	1484	0,0
0,6213	0,0	8,721	0,0	122,4	0,2	1718	0,0
0,7195	0,0	10,10	0,0	141,8	0,1	1990	0,0
0,8332	0,0	11,70	0,0	164,2	0,1	2305	0,0
0,9649	0,0	13,54	0,0	190,1	0,1	2669	0,0
1,117	0,0	15,69	2,1	220,2	0,2	3091	0,0
1,294	0,0	18,17	12,4	255,0	0,3	3580	0,0
1,499	0,0	21,04	25,9	295,3	0,4	4145	0,0
1,736	0,0	24,36	26,9	342,0	0,4	4801	0,0
2,010	0,0	28,21	16,0	396,1	0,4	5560	0,0
2,328	0,0	32,67	5,7	458,7	0,3	6439	0,0
2,696	0,0	37,84	1,0	531,2	0,2	7456	0,0
3,122	0,0	43,82	0,3	615,1	0,0	8635	0,0
3,615	0,0	50,75	1,0	712,4	0,0		
4,187	0,0	58,77	1,7	825,0	0,0		
4,849	0,0	68,06	1,7	955,4	0,0		

Результаты испытаний золя SiO₂ в бетонах: раздельно и в паре с суперпластификатором

Золя SiO₂ был испытан в качестве нанодобавки в бетонах раздельно и в паре с суперпластификатором. Твердые образцы бетона готовили по ускоренной технологии. После изготовления образцов формы помещались в камеру твердения с изменяемыми параметрами температуры и влажности. Режим твердения экспериментальных образцов проходил по следующей схеме:

– линейный подъем температуры от 23 до 50 °С при относительной влажности 95 % – 120 мин;

– изотермический прогрев образцов при температуре при температуре 50 °С при относительной влажности 95 % – 480 мин;

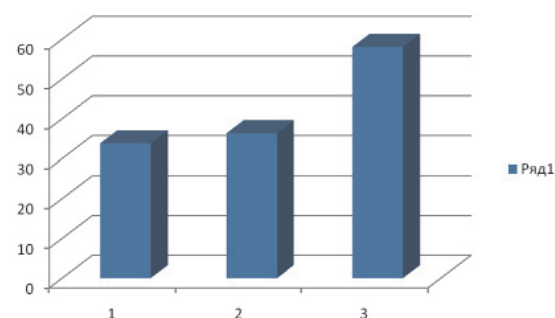
– остывание образцов от 50 до 20 °С по линейной временной зависимости при относительной влажности 95 % – 120 мин;

– выдержка образцов при температуре 20 °С и относительной влажности воздуха 50 % – 24 часа.

Результаты испытаний образцов с добавлением золя SiO₂ показали приращение прочности бетона при сжатии: при дозе SiO₂ 0,01 % по цементу приращение прочности при сжатии составило +14,76 %, при дозе SiO₂ 0,1 % по цементу – +21,86 %.

Испытания бетона на прочность при сжатии с вводом больших количеств нанодобавки золя SiO₂ выполнены в паре с суперпластификатором «Реламикс Т2». Для

приготовления бетона использовали цемент, выпущенный «Новогуровским цементным заводом». Контрольный образец без добавки нанокремнезема и суперпластификатора был испытан при В/Ц = 0,5. Образец бетона с добавкой суперпластификатора (без нанокремнезема) был испытан при В/Ц = 0,4 и показал приращение прочности при сжатии +7,6 %. Образец бетона с добавками нанокремнезема при дозе 0,3 % по цементу и при дозе суперпластификатора 0,8 % по цементу был испытан при В/Ц = 0,4 и показал приращение прочности при сжатии по сравнению с контрольным образцом +72 % (рисунок).



Результаты испытания бетона на прочность при сжатии с вводом нанокремнезема и суперпластификатора «Реламикс»: 1 образец – контрольный (без добавок); 2 образец – с добавкой «Реламикса» 0,8 % по цементу; 3 образец – с добавкой нанокремнезема 0,3 % по цементу и с добавкой «Реламикса» 0,8 % по цементу

Испытания комбинированной добавки нанокремнезема в паре с суперпластификатором «Реламикс Т2» были продолжены с повышением дозы суперпластификатора до 1,0% по цементу при различных значениях В/Ц от 0,5 до 0,38 (табл. 3).

Таблица 3

Результаты испытаний бетона на прочность при сжатии с вводом нанокремнезема и суперпластификатора «Реламикс Т2»

Составы	Плотность бетона ρ_b , кг/м ³	Предел прочности образцов при изгибе $R_{изг}$, МПа	Среднее значение предела прочности при изгибе двух наибольших результатов испытания трех образцов	Предел прочности при сжатии образцов $R_{сж}$, МПа	Среднее значение предела прочности при сжатии четырех наибольших результатов испытания шести образцов	Характеристики однородности бетона по прочности	
						Среднеквадратичное отклонение прочности бетона S_m , МПа	Коэффициент вариации прочности бетона V_m , %
			$R_{изг}^{cp}$, МПа		$R_{сж}^{cp}$, МПа		
Контрольный Новогуровский цемент ВЦ 0,5	2200	3	2,900	23,4	23,51	0,21	0,91
		2,6		23,36			
		3		23,68			
				23,52			
				23,88			
ВЦ 0,45 СП Реламикс 1,0% Золь ГВ 0,3%	2356	3,5	3,4	37,72	37,780	0,24	0,64
		3,8		37,52			
		3		37,84			
				37,8			
				38,2			
ВЦ 0,42 СП Реламикс 1,0% + золь ГВ 0,3%	2350	3,5	3,47	40,92	41,230	0,36	0,87
		3,4		41,27			
		3,5		41,4			
				41,72			
				40,83			
ВЦ 0,40 СП Реламикс 1,0% + золь ГВ 0,3%	2356	3,6	3,6	42,84	43,130	0,32	0,74
		3,5		42,82			
		3,8		42,92			
				43,28			
				43,56			
ВЦ 0,39 СП Реламикс 1,0% + золь ГВ 0,3%	2350	4	3,800	43,62	43,48	0,231	0,53
		3,5		43,4			
		3,8		43,24			
				43,72			
				43,8			
				43,12			

Выводы

С учетом полученных различными авторами результатов экспериментов, по повышению прочности бетонов вводом на-

ночастиц разных по химическому составу и концентрации в комбинации с суперпластификаторами, а также результатов, приведенных в данной статье, можно заключить, что одним из вариантов получения

комплексной добавки для улучшения механических характеристик бетона может быть стабильная жидкая добавка на основе золя кремнезема, полученного из гидротермального раствора мембранным методом, в паре с суперпластификатором.

Список литературы/ References

1. Sobolev K. et al Development of nano-SiO₂ based admixtures for high-performance cement-based materials Progress report, CONACYT. – Mexico, 2006.
2. Sobolev K. and Ferrada-Gutierrez M., How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 1. American Ceramic Society Bulletin, no. 10, 2005, pp. 14–17.
3. Sobolev K. and Ferrada-Gutierrez M., How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 2. American Ceramic Society Bulletin, no. 11, 2005, pp. 16–19.
4. Sobolev K., Flores I., Hermesillo K., Torres-Martinez L.M. Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites. Proceedings of ASI Session on «Nanotechnology Concrete: Recent Developments and Future Perspectives», November 7, 2006, Denver, USA.
5. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – A review. Construction and Building Materials 24 (2010) 2060–2071.
6. Yang T, Keller B, Magyari E. AFM investigation of cement paste in humid air at different relative humidities. J Phys D: Appl Phys 2002; 35: L25–8.

7. Beaudoin JJ, Raki L, Alizadeh R. A 29Si MAS NMR study of modified C–S–H nanostructures. Cem Concr Compos 2009; 31(8): 585–90.
8. Jennings HM. Refinements to colloid model of C–S–H in cement: CM-II. Cem Concr Res 2008; 38(3): 275–89.
9. Bordallo HN, Aldridge LP, Desmedt A. Water dynamics in hardened ordinary Portland cement paste or concrete: from quasielastic neutron scattering. J Phys Chem B 2006; 110: 17966–76.
10. Faucon P, Delaye JM, Virlet J, Jacquinet JF, Adenot F. Study of the structural properties of the C–S–H(I) by molecular dynamics simulation. Cem Concr Res 1997; 27(10): 1581–90.
11. Bjornstrom J, Martinelli A, Matic A, Borjesson L, Panas I. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement. Chem Phys Lett 2004; 392(1–3): 242–8.
12. Li H, Zhang M-h, Ou J-p. Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement. Int J Fatig 2007; 29(7): 1292–301.

Рецензент:

Портнягин Н.Н., д.т.н., профессор ФГА-ОУ ВПО ДВФУ филиал, г. Петропавловск-Камчатский;
 Пюкке Г.А., д.т.н., профессор ФГБОУ ВПО «Камчатский государственный технический университет», г. Петропавловск-Камчатский.

Работа поступила в редакцию 23.07.2012.