УДК 544.23:691.26

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКРЕМНЕЗЕМА (ЗОЛЬ, НАНОПОРОШОК) И МИКРОКРЕМНЕЗЕМА

Потапов В.В., Горев Д.С.

Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский,
e-mail: vadim_p@inbox.ru

В статье приведены результаты исследования физико-химических характеристик различных видов добавок для бетонов: порошок и золь нанокремнезема, полученные на основе гидротермального раствора, и микрокремнезем. Исследования проведены с помощью методов лазерной дифракции, динамического светорассеяния, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Определены средние размеры частиц нано- и микрокремнезема, аморфная структура, содержание примесей в образцах. На основе полученных данных сделан вывод о более высокой активности нанокремнезема при повышении прочности бетона. Результаты химического анализа нанокремнезема и микрокремнезема показали высокое содержание SiO_2 (94,59 %) в нанокремнеземе, что превышает содержание SiO_2 (84,12 %) в микрокремнеземе. По результатам рентгенофазового анализа SiO_2 в нанокремнеземе присутствует только в аморфной форме, в микрокремнеземе SiO_2 содержится как в кристаллической (1,81 %), так и в аморфной форме (до 83 %). Количество аморфной формы SiO_2 в значительной степени определяет активное действие пуццолановых добавок. Высокую активность нанокремнезема в неагрегированном состоянии стоит ожидать при использовании в качестве добавки в бетон золь нанокремнезема. Как показал метод динамического светорассеяния, размеры частиц в золе нанокремнезема существенно меньше, чем в порошке микрокремнезема.

Ключевые слова: нанокремнезем, микрокремнезем, размеры частиц, содержание примесей, аморфная структура

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF NANSILICA (SOL, NANOPOWDER) AND MICROSILICA

Potapov V.V., Gorev D.S.

Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
Petropavlovsk-Kamchatskiy, e-mail: vadim_p@inbox.ru

Results of researching physical and chemical characteristics of different additions to concrete are presented in paper: powder and sol of nanosilica obtaining from hydrothermal solution and microsilica. Methods of laser diffraction, dynamic light scattering, X-Ray analysis and electron microscopy were used for reseachings. Sizes of nanosilica and microsilica particles, amorphous structure, impurities concentrations in samples were determined. On the base of these data conclusion was made that nanosilica have more high activity for rising concrete compressive strength than microsilica. Results of chemical analyse of nanosilica and microsilica revealed high SiO_2 content (94,59 %) in nanosilica that is more than SiO_2 content in microsilica (84,12 %). We obtained by X-Ray analyse that includes SiO_2 in amorphous form only. Microsilica includes SiO_2 in amorphous (up to 83 %) and crystal form (1,81 %). Quantity of amorphous form SiO_2 influence activity of puzzolanic additions. High activity of nanosilica in nonaggregated condition will be if nanosilica sol used as addition to concrete. By method of dynamic light scattering it was established that particles sizes in nanosilica sol less than in microsilica powder.

Keywords: nanosilica, microsilica, particles sizes, impurities consentration, amorphous structure

В строительной индустрии в настоящее время применяется набор методов нанотехнологий [1]. Развивается подход по направленному изменению структуры бетона вводом наночастиц различного химического состава и формы.

Уточнились данные о скорости образования и структуре геля гидратов силиката кальция, включая размеры составляющих структуры, ее плотность, форму. Добавка аморфного кремнезема влияет на скорость образования гидратов силиката кальция и их стехиометрию благодаря пуццолановой реакции:

Наночастицы SiO_2 с высокой удельной поверхностью могут существенно влиять на модифицирование бетонов. Другой ак-

тивной модифицирующей добавкой для бетонов является микрокремнезем.

В большинстве случаев микрокремнезем производят высокотемпературным обжигом кремнесодержащего сырья (ферросилиция) [2]. В состав отходящих газов входит оксид кремния. При его окислении и конденсации образуется тонкодисперсный порошок. Большая часть материала имеет аморфную структуру. Средний размер частиц микрокремнезема находится в пределах 0,1–0,2 мкм, что примерно в 100 раз меньше размера цементных зерен.

Одно из основных применений микрокремнезема в строительстве – производство бетонов с повышенной прочностью. Повышение прочности достигается за счет повышения плотности цементного раствора, заполнения пустот гидратами силиката

кальция, улучшения контакта с поверхностью заполнителя [3–4].

Известны основные формы микрокремнезема: неуплотненный, уплотненный и гранулированный. Технология ввода микрокремнезема может быть сухой и мокрой (в виде суспензии).

Кроме прочности при сжатии бетона микрокремнезем повышает морозостойкость, водонепроницаемость, сульфатостойкость, коррозионную стойкость и долговечность бетонных изделий.

Микрокремнезем нашел широкое применение в строительстве высотных зданий, туннелей, мостов, буровых платформ в Европе, США, Канаде и в целом в мире.

Совместное применение суперпластификаторов и микрокремнезема открыло дополнительные возможности по созданию новых марок бетона с особыми конструктивными характеристиками.

В табл. 1 приведены объемы импорта, производства и потребления для различных форм аморфного кремнезема на рынке РФ в 2017 г., включая микрокремнезем (производство в табл. 1 не учитывает микрокремнезем, получаемый на основе ферросилиция).

В числе компаний, которые в 2017 г. приобретали на российском рынке микрокремнезем, в основном в качестве добавки в бетон и бетонные изделия, ООО «Ногинский комбинат строительных смесей», ООО «БАСФ Строительные материалы», ОАО «Первоуральский динасовый завод», ООО «Кералит» [5].

Аморфная структура микрокремнезема предопределяет его быстрое взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием гидросиликатов кальция (ГСК). Размеры гидросиликатов кальция находятся в коллоидном диапазоне значений. Гидросиликатная взвесь имеет при этом субмикрорелевую структуру, вязкость которой достаточно мала, чтобы происходило размещение ре-

агирующих частиц без осаждения в порах цементного материала и на границе с заполнителем [6].

Целью данной работы было сравнение физико-химических характеристик нанокремнезема и микрокремнезема с целью оценки их влияния на структуру и характеристики бетона.

Материалы и методы исследования

Образцы золей и порошков нанокремнезема получали на основе гидротермального раствора по технологии. Образцы микрокремнезема были использованы производства фирмы Perkin Elmer.

Определение распределения агрегатов частиц порошков кремнезема по размерам производилось на приборе Analysette 22 с измерительным диапазоном 0,3–300 мкм.

Для частиц с размерами менее 0,3 мкм в золях кремнезема применяли прибор ZetaPlus. ZetaPlus – автоматический прибор, предназначенный для работы с суспензиями частиц или растворами макромолекул. В системе ZetaPlus используется лазерный луч, который проходит через образец в кювете, где находятся два электрода, обеспечивающие электрическое поле. Свет, рассеиваемый частицами, имеет доплеровское смещение, поскольку рассеивающие частицы движутся в электрическом поле.

Дифрактограммы построены с помощью дифрактометра ARL X'tra (Швейцария).

Сканирующий микроскоп Quanta 200 с приставкой для элементного анализа Apollo 40 применяли для изучения структуры образцов и определения их химического состава.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1, 2 представлены результаты определения распределения агрегатов частиц по размерам образцов нанокремнезема и микрокремнезема.

Для образца порошка нанокремнезема (рис. 1) максимальный размер частиц составил 120 мкм. Из приведенной гистограммы распределения частиц по размерам следует, что основная масса частиц представлена фракцией с размерами 20–50 мкм.

Таблица 1

Объемы продаж различных видов аморфного диоксида кремния на российском рынке в 2017 г.

Вид кремнезема	Объем импорта в 2017 г. (тонн)	Объем производства в РФ в 2017 г. (тонн)	Объем экспорта в 2017 г. (тонн)	Объем потребления в 2017 г. (тонн)
Осажденный диоксид кремния (белая сажа и т.д.)	33626,1	3891,1	458,6	37058,6
Пирогенный диоксид кремния (Аэросил, Орисил и т.д.)	1274,6	0	27,5	1247,1
Силикагель	16640,5	0	59,9	16580,6
Микрокремнезем	1867,2	0	11,4	1855,6

Рис. 1. Распределение частиц по размерам для образца нанокремнезёма

Рис. 2. Распределение частиц по размерам для образца микрокремнезёма

Рис. 3. Средний диаметр частиц образца золя ГВ

Таблица 2

Распределение частиц золя по размерам

d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
44,7	26	5	79,8	97	40	117,3	80	75
52,0	44	10	84,1	99	45	125,8	70	80
57,6	58	15	88,7	100	50	136,4	58	85
62,5	70	20	93,4	99	55	151,1	44	90
67,0	80	25	98,5	97	60	175,7	26	95
71,3	87	30	104,1	93	65			
75,5	93	35	110,3	87	70			

Таблица 3

Абсолютные концентрации фаз в изучаемых пробах

Название образца	SiO ₂ , мас. %	Fe ₂ O ₃ , мас. %	CaS, мас. %	Стеклофаза, мас. %
Микрокремнезем	1,81	1,39	–	96,8 (2)
Наносилика	–	–	1,7	98,3 (2)

а)

б)

Рис. 4. Зарегистрированные дифрактограммы микро- (а), нанокремнезема (б)

Для образца порошка микрокремнезёма (рис. 2) максимальный размер частиц – 20 мкм. Из приведенной гистограммы распределения частиц по размерам следует, что основная масса частиц представлена фракцией с размерами 2–10 мкм.

На рис. 3 представлены результаты определения среднего диаметра частиц образца золя. Из приведенной далее табл. 2 распределения частиц по размерам следует, что для данного образца минимальный размер частиц составил 44,7 нм. Среднее значение диаметра частиц 88,63 нм. Плотность образца золя – 1160 г/дм³, содержание SiO₂ в золе – 260 г/дм³.

Анализ содержания стеклофазы в образцах выполнялся методом сравнения площадей гало и рефлексов кристаллических фаз по формуле

$$v_g = \frac{S_{halo}}{S_{halo} + S_{ref}} = \frac{S_{bckg} - S_{bckg}^{extra}}{S_{tot} - S_{bckg}^{extra}}, \quad (1)$$

где v_g – объемная доля стеклофазы, S_{bckg} – площадь под кривой фона в пределах интегрирования, S_{bckg}^{extra} – площадь под кривой фона с экстраполяцией участка под гало (прямая – наилучшее приближение к общей касательной), S_{tot} – общая площадь под теоретической рентгенограммой (по результатам уточнения).

Рис. 5. Микрофотография нанокремнезема увеличение X5000

Компонент	мас. доля, %	молярная доля, %
Na ₂ O	02.03	01.99
Al ₂ O ₃	01.37	00.81
SiO ₂	94.59	95.59
SO ₃	00.58	00.44
Cl ₂ O	00.99	00.69
CaO	00.44	00.48

Рис. 6. Результаты химического анализа порошка нанокремнезема

Рис. 7. Микрофотография шарообразных частиц микрокремнезема, увеличение X5000

Компонент	мас. доля, %	молярная доля, %
Na ₂ O	01,45	01,42
MgO	04,44	06,71
Al ₂ O ₃	01,10	00,66
SiO ₂	84,12	85,18
SO ₃	00,91	00,69
Cl ₂ O	00,35	00,24
K ₂ O	02,74	01,77
CaO	01,34	01,46
Fe ₂ O ₃	02,14	00,82
ZnO	01,41	01,05

Рис. 8. Результаты химического анализа микрокремнезема

Количество стеклофазы, обнаруженной в порошке нанокремнезема, было на уровне 1,3 мас. % (сульфид кальция CaS), в порошке микрокремнезема – 3,2 мас. % (α -кварца SiO₂ и гематит Fe₂O₃). В табл. 3 приведены концентрации фаз в изучаемых пробах.

Результаты электронномикроскопического анализа порошка нанокремнезема представлены на рис. 5. Микроскопический анализ показывает наличие ярко выраженной агломерации частиц нанокремнезема, размеры агломератов от 5 до 100 мкм. Агломераты имеют плотную

однородную структуру. По результатам химического анализа установлено: содержание SiO₂ в нанокремнеземе составляет 94,59 %, наличие примесей в виде соединений содержащих Na, Al, Si, S, Cl, Ca, не превышает 6 % (рис. 6).

Результаты электронномикроскопического анализа порошка микрокремнезема представлены на рис. 7. Микроскопический анализ показывает наличие шарообразных частиц микрокремнезема с размерами от 0,3 до 10 мкм и наличие агломератов с рыхлой структурой.

По результатам химического анализа установлено: содержание SiO_2 в микрокремнеземе составляет 84,12%, наличие примесей в виде соединений, содержащих Na, Mg, Al, K, S, Cl, Ca, Fe, Zn, до 16% (рис. 8).

Выводы

1. Результаты химического анализа нанокремнезема и микрокремнезема показали высокое содержание SiO_2 (94,59%) в нанокремнеземе, что превышает содержание SiO_2 (84,12%) в микрокремнеземе. По результатам рентгенофазового анализа SiO_2 в нанокремнеземе присутствует только в аморфной форме, в микрокремнеземе SiO_2 содержится как в кристаллической (1,81%), так и в аморфной форме (до 83%). Количество аморфной формы SiO_2 в значительной степени определяет активное действие пуццолановых добавок.

2. Применение золя кремнезема, представляющего стабильную водную форму отдельных наночастиц, позволит активно модифицировать характеристики бетона.

Как показал метод динамического светорассеяния (прибор Zeta-Sizer), размеры частиц в золе нанокремнезема существенно меньше, чем в порошке микрокремнезема.

Список литературы

1. Sobolev K., Ferrada Gutierrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World. American Ceramic Society Bulletin. 2005; 10:14–19.
2. Flores-Vivian I., Pradoto R. G.K, Moini M., Kozhukhova M., Potapov V., Sobolev K. The effect of SiO_2 nanoparticles derived from hydrothermal solutions on the performance of portland cement based materials // Frontiers of Structural and Civil Engineering. 2017. P. 1–10.
3. Потапов В.В. Повышение прочности бетона за счет ввода наночастиц SiO_2 / В.В. Потапов, А.В. Туманов, М.С. Закуражнов [и др.] // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39, № 4. – С. 611–617.
4. Потапов В.В. Получение и свойства нанокремнезема на основе гидротермального раствора / В.В. Потапов, А.А. Сердан, В.Н. Кашпура [и др.] // Химическая технология. – 2017. – № 2. – С. 65–73.
5. Оуэнс Ф. Нанотехнологии / Ф. Оуэнс, Ч. Пул-мл. – М.: Техносфера, 2009. – 336 с.
6. Минько Н.И. Методы получения и свойства нанобъектов / Н.И. Минько, В.В. Строкова, И.В. Жерновский, В.М. Нарцев. – Белгород: Изд-во Флинта, 2009. – 168 с.