УДК 666.972:54.052

ПОВЫШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК БЕТОНОВ ВВОДОМ НАНОЧАСТИЦ SiO_2 **¹Горев Д.С., ¹Потапов В.В., ²Горева Т.С., ³Портнягин Н.Н.**¹ФГБУН «Научно-исследовательский геотехнологический центр» Дальневосточного отделения Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, e-mail: goreff.denis2015@yandex.ru;²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, филиал, Севастополь;³Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва

Проанализированы эксперименты с использованием добавок в бетон суперпластификатора и наночастиц SiO_2 . В настоящее время развивается подход по модифицированию бетонов наночастицами различного химического состава и размеров: наночастицы оксидов титана, алюминия, меди, железа, циркония, нанопорошки SiO_2 могут использоваться в качестве добавок, повышающих долговечность бетона. Нанокремнезем способствует скорости набора прочности бетона, повышению конечной прочности бетона при сжатии, снижению количества традиционных ингредиентов при производстве бетона. Частицы нанокремнезема отличаются высокой удельной площадью поверхности и присутствием химически активных поверхностных силанольных групп, которые способствуют ускорению реакций гидратации силикатов кальция. Активность микрокремнезема в отношении повышения прочности бетона при сжатии проявляется при расходах по SiO_2 в 10–100 раз больших, чем расход нанокремнезема для достижения сопоставимого эффекта по приращению прочности.

Ключевые слова: наночастицы, наномодифицирование, предел прочности бетона при сжатии, суперпластификатор

INCREASE IN THE CHARACTERISTICS OF CONCRETE BY THE INTRODUCTION OF SiO_2 NANOPARTICLES**¹Gorev D.S., ¹Potapov V.V., ²Goreva T.S., ³Portnyagin N.N.**¹Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, e-mail: goreff.denis2015@yandex.ru;²Lomonosov Moscow State University, branch, Sevastopol;³Russian State University of Oil and Gas, Moscow

Analyzed experiments using additives in the concrete superplasticizer and nano-particles of SiO_2 . We are currently developing an approach for modifying concrete with nanoparticles of various chemical composition and sizes of the nanoparticles of oxides of titanium, aluminum, copper, iron, zirconium, nanocarbon, etc. Exist on the preparation of nanoparticles of cement and use of nanomatrixes. To expand the use of nano-additives, the issue of improving the technology and reducing the cost of production of nano-additives is of particular importance. In this case, to study the mechanism of influence of nanoparticles on the characteristics of concrete, devices are used to study the structure of nanomaterials. Sols and SiO_2 nanopowders can be used as additives that increase the durability of concrete. Nanosilicon contributes to the speed of concrete strength gain, increase the ultimate strength of concrete in compression, reduce the amount of traditional ingredients in the production of concrete. Nanosilica particles are characterized by a high specific surface area and the presence of chemically active surface silanol groups, which contribute to the acceleration of hydration reactions of calcium silicates. Activity of silica fume to increase the strength of concrete in compression is shown at the costs of SiO_2 10-100 times larger than the consumption of nanogrammes to achieve a comparable effect on the increment of strength.

Keywords: nanoparticles, nanomodification, ultimate strength of concrete during compression, superplasticizer

В строительном материаловедении стали использовать комплекс методов исследований наноматериалов [1]. На основе результатов, полученных с помощью этих методов, сформировались новые представления о кинетике образования и структуры геля гидратов – C-S-H. Ввод наночастиц позволяет регулировать плотность разновидностей геля C-S-H и соотношение Ca/Si в нем, регулируя структуру и характеристики бетона. Высокая удельная поверхность наночастиц (до 500–1000 м²/г) обуславли-

вает повышенную химическую активность и ускорение образования гидратов силикатов кальция. Проводить направленное модифицирование бетона вводом наночастиц можно в твердой и жидкой фазах, также на границах между фазами. Техника ввода нанодобавок должна обеспечивать однородное распределение наночастиц по замесу.

Для расширения применения нанодобавок отдельное значение имеет вопрос о совершенствовании технологии и снижении себестоимости производства нанодобавок.

Для направленного улучшения характеристик бетона в большинстве случаев используют нанодисперсный диоксид кремния и наноксид титана. Другая часть работ в этой области посвящена применению нанодисперсных оксидов железа, алюминия, циркония, меди и наномонтмориллонита. Есть работы по получению наночастиц цемента и применения наносвязующего. Учитывая уникальные физические свойства нанотрубок и нановолокон углерода, можно утверждать, что они могут быть использованы для ускорения реакции гидратации, направленного изменения структур C-S-H в составе бетона, повышения прочности бетона, трещиностойкости, изменения его электрических свойств и др.[2]

Повышения характеристик было достигнуто за счет наночастиц углерода при производстве пено- и газобетонных блоков. Достигнут рост прочности бетона на 16–18% и снижение плотности на 8–10% при расходе наночастиц углерода 10^{-4} – 10^{-3} мас. %. Ускорен производственный цикл.

Наночастицы углерода размером 10–50 нм в количестве 0,004 мас. % по цементу в паре с микрокремнеземом (8 мас. %) значительно увеличивали прочность бетона при сжатии и другие характеристики.

Повышение прочности бетона при сжатии удавалось достичь применением золя наночастиц углерода с размерами 5–20 нм, смесью нанопорошков оксидов алюминия, кальция и магния, также наночастицами титана и вольфрама.

Ультранодисперсные материалы (УДМ) на основе аморфных материалов типа микрокремнезема (CSF – condensed silica fume) обычно в присутствии суперпластификаторов с ВРС более 20–30% существенно изменяют морфологию и структуру цементных композиций, обеспечивая повышенные показатели плотности, прочности и коррозионной стойкости.

Основными структурообразующими характеристиками таких материалов являются размер частиц и их химическое сродство (способность к связыванию CaO) к щелочной (CaO, R_2O) жидкой фазе цемента (Ц).

Высокодисперсные частицы CSF ($d = 0,15$ – $0,3$ мкм) заполняют межзерновое пространство между «грубыми» частицами цемента ($d = 30$ – 100 мкм), уплотняя структуру и обеспечивая стесненные условия взаимодействия CSF с $Ca(OH)_2$ жидкой фазы Ц.

Аморфная структура CSF предопределяет его быстрое взаимодействие с $Ca(OH)_2$ с образованием гидросиликатов кальция (ГСК) коллоидно-гелевой дисперсности.

В результате этих процессов образуется субмикрогелевая гидросиликатная взвесь, вязкость которой обеспечивает бесседиментационное размещение реагирующих частиц CSF и цемента в порах цементного камня на границе с заполнителем.

Частицы CSF имеют химическое сродство с поровой жидкостью Ц ($Ca(OH)_2$, KOH, NaOH), обладают высокой способностью к хемосорбции CaO и выполняют роль силикатных центров зародышеобразования возникающих на их поверхности гидросиликатов.

Для CSF в цементных материалах наиболее цитируемой является реакция $SiO_2 + CaO + H_2O \rightarrow CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ без указания роли R_2O .

Есть сведения со ссылкой, что в присутствии CSF крупные кристаллы $Ca(OH)_2$ не возникают, что способствует образованию более прочной мелкозернистой структуры. На наш взгляд, это может вызывать сомнение, так как конкурентность гидролизующихся $Ca(OH)_2$ и $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ из $3CaO \cdot SiO_2$ должна сохраняться.

Конструктивная роль CSF по прочности бетона для дозировки CSF 10–20% подтверждается во многих работах, но её проявление начинается не ранее 7–30 сут.

Согласно справочным сведениям прочность образующихся гидросиликатов существенно превышает прочность цементного камня и достигает 700–800 МПа для CSH (I) и 1000–1300 МПа для CSH (II).

Одна из проблем, ограничивающих масштабы применения нанодобавок для модифицирования бетонов, – себестоимость производства наночастиц. Как правило, себестоимость увеличивается с уменьшением размеров наночастиц. В качестве дешевой нанодобавки в бетон можно предложить различные формы нанодисперсного диоксида кремния, получаемого на основе гидротермальных растворов.

В основе такой технологии – стадии поликонденсации ортокремниевой кислоты, которая присутствует в гидротермальном растворе в результате естественного растворения алюмосиликатных минералов пород, формирование частиц кремнезема, мембранное концентрирование частиц с получением стабильного водного золя и криохимическая вакуумная сублимация золя с выделением нанопорошка кремнезема.

При подобном технологическом подходе оказываются исключенными из производства химические реагенты, используемые в традиционных методах получения золь кремнезема (силикат натрия, ионообменные смолы, регенерирующие кислотные среды и др.).

При этом оказывается достаточно низким удельный расход электрической энергии на мембранное концентрирование золя и вакуумную сублимацию порошка. В целом указанные факторы определяют низкую себестоимость различных форм гидротермального нанокремнезема.

Применение кремнезема для повышения характеристик бетона

Исследования показали, что нанокремнезем активнее микрокремнезема, то есть при равных расходах приводит к более высокому росту характеристик. Например, при расходе нанокремнезема 10 мас. % (по цементу) в комбинации с суперпластификаторами прочность бетона в возрасте 28 суток повышается на 26 %, после расхода 15 мас. % микрокремнезема прочность повышается на 10 %.

Применение наночастиц SiO_2 , полученных в смеси, включающей тетраэтоксисилан, этанол и воду, в количестве 0,25 мас. % в паре с суперпластификатором в количестве 0,1 % способствовало повышению прочности при сжатии бетона в возрасте 3–7 сут на 28–30 %, в возрасте 28 сут – на 10 %.

Применением жидкого суперпластификатора Gaia, содержащего частицы нанокремнезема и раствор суперпластификатора, добивались значительного повышения прочности при сжатии в раннем и позднем возрастах (рис. 1):

$$F_{28} = 208,38 \cdot e^{-3,0881 \cdot B/C} R^2 = 97 \%. \quad (1)$$

Микрокремнезем, используемый в качестве инградента в производстве бетона,

в большинстве случаев представляет собой отход металлургии (производство ферросилиция). Массовая доля SiO_2 в таком микрокремнеземе доходит 80–98 %. При размере частиц микрокремнезема порядка от 150 до 200 нм удельная поверхность достигает 15000–25000 $\text{м}^2/\text{кг}$, поверхностная энергия – 18 кДж/кг, концентрация частиц – 1012/ м^3 . Частицы нанокремнезема гораздо мельче – от 1 до 20 нм, удельная поверхность выше – 200000 $\text{м}^2/\text{кг}$, удельная поверхностная энергия до 250 кДж/кг.

Для заполнения всего объема цементного камня требуется $6 \cdot 10^{19}/\text{м}^3$ наночастиц (2,5–3,0 мас. % по цементу), что дает дополнительно 10^7 м^2 площади поверхности и 12 МДж энергии. Для максимально возможной прочности при сжатии концентрация наночастиц кремнезема должна быть порядка 4–5 мас. %.

Применение нанокремнезема в паре с микрокремнеземом и суперпластификаторами обеспечивает прочность при сжатии 115–120 МПа в возрасте 14 сут, в два с половиной раза повышая показатель цемента (рис. 2, а, б).

Расход микрокремнезема относительно цемента варьировали в пределах 5 %, 10 % и 15 %. В воду затворения вводили суперпластификатор Pozzolith BASF Chemical для достижения гомогенности замесов. Установлено влияние нано- SiO_2 на реакции pozоланного типа, рост водопотребности и прочности при сжатии. Микрокремнезем показал слабое влияние на реакции pozоланного типа. Ввод микрокремнезема приводил к некоторому снижению прочности при сжатии.

Рис. 1. Результаты экспериментов с использованием суперпластификатора Gaia

Рис. 2. а) Результаты экспериментов по влиянию микрокремнезема и нанокремнезема на прочность при сжатии; б) Результаты экспериментов по влиянию микрокремнезема и нанокремнезема на удельную прочность при сжатии

Существенное влияние на приращение прочности при сжатии оказывал нано-SiO_2 , начиная с дозы 5%: в возрасте 1 день наблюдали рост прочности по сравнению с контролем на 15,1%, в возрасте 3 дня – на 21,1%, в возрасте 7 дней – на 5,4%, в возрасте 28 дней – на 10,6%. Особенно сильно эффект приращения прочности при сжатии был выражен при дозе нано-SiO_2 10%: в возрасте 1 день – 116,7%, в возрасте 3 дня – на 75,6%, в возрасте 7 дней – на 76,6%, в возрасте 28 дней – на 86,9%. При дозах нано-SiO_2 1% и 3% было снижение прочности по

сравнению с контролем. Полученные данные обработаны по методу регрессионного анализа, и установлено, что зависимость прочности при сжатии C (МПа) от возраста t (сутки) для разных доз нано-SiO_2 с хорошей точностью аппроксимируется логарифмической зависимостью:

$C(t) = 10,704 \cdot \ln(t) + 13,259$ ($R^2 = 0,9887$) – для контрольного образца;

$C(t) = 7,4463 \cdot \ln(t) + 13,183$ ($R^2 = 0,9859$) – для дозы нано-SiO_2 1%;

$C(t) = 8,9174 \cdot \ln(t) + 14,293$ ($R^2 = 0,9981$) – для дозы нано-SiO_2 3%;

$C(t) = 10,795 \cdot \ln(t) + 14,939$ ($R^2 = 0,9964$) – для дозы нано-SiO₂ 5 %;

$C(t) = 17,128 \cdot \ln(t) + 23,643$ ($R^2 = 0,9873$) – для дозы нано-SiO₂ 10 %.

Высокопрочный бетон можно изготовить при более высокой доле комбинированных нанодобавок: ввод золя кремнезема (0,43–0,48 мас. % по бетону) плотностью 1014 г/дм³, pH = 5,0–6,0 с содержанием SiO₂ 26–27 г/дм³ совместно с органоминеральной нанодобавкой (0,43–0,48 мас. %) повышает прочность бетона на 42 % и водонепроницаемость на 2 ступени [3].

Для создания высокопрочного бетона может использоваться решение [4], предполагающее применение добавки «ДЭЯ-М», а также решение [5], предполагающее в качестве добавки калий железистосинеродистый K₄Fe(CN)₆. В возрасте 28 сут прочность бетона при сжатии возрастает на 31 %.

Известно инновационное решение использования поглощения раствора кремнезоля твердеющими цементными изделиями [6], содержащие: цемент, песок, в качестве кремнезоля был использован его промышленный образец (1,5; 3; 4; 5; 6; 7,5; 9 мас. %), с размером частиц 12 нм. Эксперимент осуществляли погружением образцов в растворы кремнезоля разных концентраций на глубину 10 мм. При этом выяснялась рациональная концентрация раствора, время твердения образцов перед погружением, продолжительность выдержки в растворе по критерию прочности при сжатии в 28-суточном возрасте нормального твердения; испытывались образцы размерами 4×4×16 и 10×10×10 см. Также определяли количество поглощенного кремнезоля на 1 м³ изделия.

Эксперименты показали следующее. Наилучшие результаты прочности при сжатии оказались при использовании 1,5 %-ного раствора кремнезоля (приращение 74 %), с которым взаимодействуют образцы 3-суточного предварительного твердения в нормальных условиях при времени выдержки в растворе, равном 10 ч. С учётом поглощённой массы раствора и концентрации кремнезоля было рассчитано количество поглощённого кремнезоля – 0,24 кг/м³. Недостатком данного технического решения является невозможность применения в производстве крупногабаритных строительных изделий для повышения прочности при сжатии.

Одно из отличий предлагаемого нами подхода от способов и [7] заключается в том, что нами предложено применение в качестве наномодификатора концентриро-

ванного золя с содержанием SiO₂ в диапазоне 100–300 г/дм³ и выше, что предполагает замещение гораздо меньшего количества воды затворения. Подобный подход обеспечивает повышение прочности в проектном возрасте (28 суток), а также повышение скорости набора прочности (1 сутки твердения).

Заключение

1. Гидротермальный нанодиоксид кремния применим для повышения скорости набора прочности бетона, конечной прочности при сжатии и снижения количества традиционных ингредиентов для изготовления бетона.

Высокая удельная поверхность наночастиц (до 500–1000 м²/г) обуславливает повышенную химическую активность и ускорение образования гидратов силикатов кальция.

2. Активность микрокремнезема в отношении повышения прочности бетона при сжатии проявляется при расходах по SiO₂ в 10–100 раз больших, чем расход нано-кремнезема для достижения сопоставимого эффекта по приращению прочности.

3. При применении золя нанокремнезема наряду с увеличением прочностных показателей возможны дополнительные эффекты действия: повышение морозостойкости, звуковой изоляции, гидроизоляции, долговечность, экономия цемента.

Список литературы

1. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – A review // Construction and Building Materials. 2010. No. 24. P. 2060–2071.
2. Beaudoin J., Raki L., Alizadeh R. A ²⁹Si MAS NMR study of modified C–S–H nanostructures // Cem. Concr. Compos. 2009. V. 31(8). P. 585–590.
3. Jennings H.M. Refinements to colloid model of C–S–H in cement: CM-II // Cem. Concr. Res. 2008. V. 38(3). P. 275–289.
4. Bordallo H.N., Aldridge L.P., Desmedt A. Water dynamics in hardened ordinary Portland cement paste or concrete: from quasielastic neutron scattering // J. Phys. Chem. 2006. V. 110(17). P. 966–976.
5. Фрейденберг А.С. Коллоидный раствор золя кремневой кислоты – новый вид связующего в покрытиях для защиты литейных форм при разливе стали / А.С. Фрейденберг, Н.В. Хворов, Г.М. Лалетин, Т.В. Ребрина [и др.] // Получение и применение гидрозолей кремнезема. Труды Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. Вып. 107. – М.: Изд-во МХТИ им. Менделеева Д.И., 1979. – С. 85–94.
6. Nazari A., Riahi H. The effects of ZrO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength self compacting concrete // Materials Research. 2010. V. 13. No. 4. P. 1–13.
7. Nazari A., Riahi H. Effects of CuO nanoparticles on compressive strength of self-compacting concrete // Sadhana. V. 36. Part 3. June 2011. P. 371–391.