УДК 661.682:54.052

НАНОКРЕМНЕЗЕМ НА ОСНОВЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ: ХАРАКТЕРИСТИКИ, РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА

¹Горев Д.С., ¹Потапов В.В., ²Горева Т.С.¹ФГБУН Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, e-mail: denis.goreff2015@yandex.ru;²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, филиал, Севастополь

В качестве добавок в бетоны в экспериментах использованы золи наночастиц SiO_2 на основе гидротермальных растворов, полученные по разработанной технологии. Обоснована возможность применения полученного нанокремнезема как модифицирующей добавки для повышения прочности бетона. Изучены зависимости плотности и прочности образцов мелкозернистого бетона при сжатии и растяжении от расхода нанокремнезема и от расхода микрокремнезема. Прочность образцов мелкозернистого бетона при изгибе увеличивалась до расхода золя 0,25 %, затем уменьшалась в области расхода 0,5 %, далее росла при расходе 1,0 %. Прочность образцов мелкозернистого бетона при сжатии зависит от расхода добавки золя нанокремнезема. При расходе золя 0,25 % наблюдается рост прочности на сжатие образцов бетона с добавкой золя ГВ – на 24,8 %. Такой расход золей ГВ является оптимальным для прочности на сжатие, так как дальнейшее увеличение расхода золя ГВ приводит к снижению прочности на сжатие. Прочность образцов при сжатии также зависит от расхода микрокремнезема. Наибольшую прочность показывают образцы мелкозернистого бетона при расходе микрокремнезема SiO_2 15 мас. % относительно расхода цемента. Прирост прочности при сжатии по сравнению с контрольными образцами составляет 26 %.

Ключевые слова: гидротермальный раствор, ортокремниевая кислота, золи и порошки нанокремнезема, порошок микрокремнезема, предел прочности бетона при сжатии

NANOGRAMMES ON THE BASIS OF HYDROTHERMAL SOLUTIONS: CHARACTERISTICS, RESULTS INCREASED STRENGTH FINE-GRAINED CONCRETE

¹Gorev D.S., ¹Potapov V.V., ²Goreva T.S.¹Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, e-mail: denis.goreff2015@yandex.ru;²Lomonosov Moscow State University, branch, Sevastopol

Sols of SiO_2 nanoparticles on the basis of hydrothermal solutions obtained by the developed technology were used as additives to concrete in the experiments. The possibility of using the obtained nanosilicon as a modifying additive to increase the strength of concrete is substantiated. We have investigated the dependence of the density and strength of samples of fine-grained concrete under compression and tension from the consumption of nanogrammes and consumption of silica fume. The strength of fine-grained concrete samples during bending increased to an ash consumption of 0.25 %, then decreased in the area of consumption of 0.5 %, then grew at a rate of 1.0 %. The strength of fine-grained concrete samples in compression depends on the consumption of the additive Sol of nanosilicon. At a rate of 0.25 % Sol observed increase in compressive strength of concrete samples with the addition of Sol GV-24.8 %. This consumption of HB sols is optimal for compressive strength, as further increase in the consumption of HB sols leads to a decrease in compressive strength. The compressive strength of the samples also depends on the consumption of microsilica. The greatest strength is shown by the samples of fine concrete at the flow rate of microsilica SiO_2 15 wt. % relative to cement consumption. The increase in compressive strength compared to the control samples is 26 %.

Keywords: hydrothermal solution, orthosilicic acid, sols and powders nanosilica, microsilica powder, concrete compressive strength

В настоящее время наблюдается развитие нового направления в строительной индустрии по модифицированию бетонов наночастицами различного химического состава, в том числе нанодисперсным SiO_2 . Гидротермальные растворы – новый сырьевой источник для производства нанодисперсных форм SiO_2 [1]. Возможности по производству SiO_2 на Мутновском месторождении (юж. Камчатка) составляют 3–5 тыс. т в год. Большую часть этого количества предполагается получать в форме золя, 1–5 % – в форме нанопорошка. Гидротермальные нанокремнеземы могут найти применение в качестве добавки

в бетоны [2–4] с целью модифицирования характеристик, определяющих долговечность бетона.

Целью работы было исследование эффективности применения гидротермального нанокремнезема как модифицирующей добавки, повышающей прочность бетонов.

Материалы и методы исследования

В гидротермальных растворах наночастицы SiO_2 формируются в пересыщенных водных средах за счет реакции поликонденсации ортокремниевой кислоты.

Получены образцы концентрированных водных золей кремнезема, для производства которых выбран

ультрафильтрационный мембранный процесс как наиболее эффективный из исследованных [5].

Средние диаметры частиц SiO_2 в золях были в пределах от 5 до 100 нм. Средние размеры частиц и электрокинетического потенциала в концентрированном золе, полученном на полупромышленной установке: плотность золя $\rho_s = 1080 \text{ г/дм}^3$, $\text{SiO}_2 = 150 \text{ г/дм}^3$, $\text{pH} = 8,6$, $\text{TDS} = 1970 \text{ мг/дм}^3$, $\text{dm} = 41,6 \text{ нм}$, $\zeta\text{m} = -28,2 \text{ мВ}$.

Вакуумным сублимированием золь кремнезема с предварительным криогранулированием золь в жидком азоте получали мезопористые нанопорошки с развитой поверхностью [5].

При вакуумной сублимации криогранул золя образуются рыхлые трехмерные структуры от 20 до 100 мкм (при 250, 1000-кратном увеличении методом сканирующей электронной микроскопии). Средние диаметры наночастиц SiO_2 находились для различных полученных образцов нанопорошков в диапазоне 5–10 нм. После криогранулирования золь и вакуумной сублимации криогранул не происходили агрегация наночастиц SiO_2 и укрупнение их размеров по сравнению с первоначальными размерами в золях. Данные МУРП подтвердили отсутствие агрегации наночастиц SiO_2 при переходе от золь к нанопорошкам.

Поверхностная плотность силанольных групп в кремнеземах, извлеченных из гидротермальных растворов, достигает значения $4,9 \text{ нм}^{-2}$.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты повышения прочности мелкозернистого цементного бетона при сжатии модифицированием нанопорошком кремнезема (система цемент – песок – вода)

Порошок, который вводили как нанодобавку в цементно-песчаные замесы, имел удельную поверхность (БЭТ-площадь) $156 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор – 7 нм, суммарный объем пор – $0,298 \text{ см}^3/\text{г}$.

Испытывали балочки с размерами $40 \times 40 \times 160 \text{ мм}$, портландцемент марки

500ДО при соотношении цемент:песок отношением 1:3 и водоцементным отношением В/Ц = 0,4 по ГОСТ 310.4–81. Порошок кремнезема вводили в воду затворения, однородного распределения достигали ультразвуковой обработкой. Возраст испытанных твердых образцов на прочность при изгибе и при сжатии – 3, 7 и 28 суток. Балочки предварительно испытывали на прочность при изгибе, сразу после этого образующиеся половинки балочек испытывали на прочность при сжатии. Прочность твердых образцов при сжатии повышалась на 30–40 % (табл. 1).

Ввод наночастиц кремнезема способствовал не только увеличению конечной прочности при сжатии. Увеличивалась скорость набора прочности образцами с нанодобавками (табл. 2).

Определение диапазона расхода нанокремнезема для достижения наибольшего эффекта повышения прочности мелкозернистого бетона при сжатии и изгибе

Характеристики исходных материалов, использованных в экспериментах, приведены в табл. 3, 4.

Изготовление образцов и определение прочности на сжатие и растяжение при изгибе экспериментальных образцов мелкозернистого бетона производилось в соответствии с ГОСТ 310.4–81, ГОСТ 30744–2001 и ГОСТ 26633–91, определение плотности мелкозернистого бетона производилось по ГОСТ 12730.1–78. Методика изготовления образцов приведена в ГОСТ 310.4–81, ГОСТ 31356–2007 и ГОСТ 30744–2001.

Приготовление бетонной смеси производилось по ГОСТ 31356–2007.

Таблица 1

Результаты определения прочности при сжатии (МПа) цементно-песчаных образцов

Возраст образца, сут.	Количество добавленного нанодисперсного кремнезема, мас. % по отношению к цементу			
	0	0,0075	0,04	0,18
3	21,5	32,7 (52,1%)	27,5 (+27,9%)	35,6 (+65,6%)
7	30,8	46,6 (+51,3%)	43,8 (+42,2%)	47,8 (+55,2%)
28	42,7	59,1 (+38,4%)	50,4 (+18,0%)	59,0 (+38,1%)

Таблица 2

Процент набора прочности цементными образцами (по отношению к 28-дневному возрасту)

Возраст образца, сут.	Количество добавленного нанодисперсного кремнезема, мас. % по отношению к цементу			
	0	0,0075	0,04	0,18
3	50,3	55,3	54,5	60,3
7	72,1	78,8	86,9	81,0
28	100,0	100,0	100,0	100,0

Таблица 3

Цемент и нанодобавка кремнезема

Группа продуктов	Маркировка	Масса
Портландцемент общестроительный ЦЕМ I 42,5 Н ГОСТ 31108-2003, ГОСТ 30516-97 (ООО «Тулацемент»)	ЦЕМ I 42,5 Н	25 кг
Золь нанокремнезема ГВ	ГВ	500 мл

Таблица 4

Песок и добавка микрокремнезема

Группа продуктов	Маркировка	Масса
Песок речной по ГОСТ 8736	–	50 кг
Микрокремнезем – TR680085008 (ОАО ЧЭМК г. Челябинск)	МК	5 кг

Таблица 5

Контрольный состав мелкозернистого бетона

Компонент	Дозировка
Портландцемент общестроительный ЦЕМ I 42,5 Н ГОСТ 31108-2003, ГОСТ 30516-97 (ООО «Тулацемент»)	500 г
Песок речной по ГОСТ 8736	1500 г
Вода	200 г
Водоцементное отношение В/Ц	0,4

Таблица 6

Экспериментальный состав мелкозернистого бетона с золом нанокремнезема

Компонент	Дозировка
Портландцемент общестроительный ЦЕМ I 42,5 Н ГОСТ 31108-2003, ГОСТ 30516-97 (ООО «Тулацемент»)	500 г
Песок речной по ГОСТ 8736	1500 г
Вода	196,4–199,8 г
В/Ц	0,4
Золь нанокремнезема ГВ	0,22–2,2 мл
Золь нанокремнезема СН	0,36–3,57 мл
Золь нанокремнезема МВ	0,29–2,86 мл

Таблица 7

Контрольный состав мелкозернистого бетона

Компонент	Дозировка
Портландцемент общестроительный ЦЕМ I 42,5 Н ГОСТ 31108-2003, ГОСТ 30516-97 (ООО «Тулацемент»)	500 г
Песок речной по ГОСТ 8736	1500 г
Компонент	Дозировка
Вода	200 г
Водоцементное отношение В/Ц	0,4

Таблица 8

Экспериментальный состав мелкозернистого бетона с золом нанокремнезема

Компонент	Дозировка
Портландцемент общестроительный ЦЕМ I 42,5 Н ГОСТ 31108-2003, ГОСТ 30516-97 (ООО «Тулацемент»)	500 г
Песок речной по ГОСТ 8736	1500 г
Вода	196,4–199,8 г (в зависимости от дозировки золей)
В/Ц	0,4
Золь нанокремнезема ГВ	0,22–22 мл

Таблица 9

Результаты испытания образцов с добавками золя нанокремнезема

№ п/п	Составы	Плотность бетонной смеси, ρб. см (кг/м³)	Плотность бетона, ρб.(кг/м³)	Предел прочности образцов на растяжение при изгибе, R _{изг.} (МПа)	Среднее значения предела при изгибе двух наибольших испытаний трех образцов R _{ср изг.} (МПа)	Предел прочности образцов при сжатии, R _{сж} (МПа)	Среднее значения предела прочности при сжатии четырех наибольших испытаний шести образцов R _{ср сж} (МПа)	Характеристики однородности бетона по прочности	
								Среднеквадратичное отклонение прочности бетона, Sm (МПа)	Коэффициент вариации прочности бетона, Vm (%)
1	Контрольный	2431	2264	5,16	5	36,4	35,84	0,28	0,78
				5,63		35,7			
				4,22		35,48			
						35,36			
						36,08			
					35,95				
2	Золь нанокремнезема ГВ (0,01%)	2227	2226	4,22	4,06	39,76	37,68	0,65	1,7
				3,75		36,92			
				4,22		36,96			
						37,88			
						37,44			
					37,11				
Продолжение табл. 9									
				4,92		39,4		0,48	1,2
						38,95			
				4,69		40			
						39,48			
						40,84			
3	Золь нанокремнезема ГВ (0,1%)	2270	2226	4,92	5,04	42,84	43,11	0,67	1,55
				5,16		43,96			
				4,92		44,6			
						42,96			
						43,08			
4	Золь нанокремнезема ГВ (0,25%)	2448	2404	5,14	5,07	44,92	44,72	0,5	1,12
				5		45,1			
				4,92		44,66			
				3,75		45,1			
				5,16		45,5			
						43,04			
						41,16			
						36,48			
						38,56			
	39,04								
					39,14				

При проведении контрольных испытаний мелкозернистой бетонной смеси продолжительность ручного перемешивания составляла 3 минуты, при приготовлении основных составов с добавкой золя нанокремнезема ручное перемешивание составляло 5 мин.

Форму заполняли смесью в соответствии с требованием ГОСТ 310.4-81 [6] и уплотняли на виброплощадке СМЖ-539М.

Для испытаний изготавливали по три образца (одна форма) по ГОСТ 310.4-81.

Твердение образцов обеспечивали в камере твердения равномерным во времени прогревом от 20 °С до 50 °С, содержанием при постоянной температуре 50 °С и остыванием от 50 °С до 20 °С.

Твердение образцов осуществлялось в пропарочной универсальной КПУ-1М с электронным пультом управления.

Испытание по определению прочности образцов на сжатие и растяжение при изгибе производилось на испытательном прессе типа ИП-1-А-1000 с предельной нагрузкой 1000 кН.

Пресс представляет собой программно-управляемую насосную установку с микропроцессорным блоком управления и испытательную станину с силовым двухсторонним плунжером.

Испытания на прочность при изгибе и при сжатии сделаны в соответствии с ГОСТ 310.4-81.

Определение характеристик однородности бетона по прочности производилось в соответствии с ГОСТ 53231-2008. Среднюю плотность бетона определяли по ГОСТ 12730.1-78. Контрольный состав мелкозернистого бетона приведен в табл. 5.

При проведении эксперимента приняты следующие дозировки золя нанокремнезема, добавляемого вместе с водой затворения (значения указаны в % от цемента в пересчете на сухое вещество): 0,01; 0,05; 0,1 (табл. 6).

При этом при введении добавки дозировка рассчитывается исходя из следующих данных:

для золя ГВ: $\rho = 1143 \text{ г/дм}^3 - S_f = 225 \text{ г/дм}^3$;

для золя МВ: $\rho = 1110 \text{ г/дм}^3 - S_f = 175 \text{ г/дм}^3$;

для золя СН: $\rho = 1075 \text{ г/дм}^3 - S_f = 140 \text{ г/дм}^3$.

Контрольный состав мелкозернистого бетона – в табл. 7, бетона с добавкой золя – табл. 8. При проведении эксперимента приняты следующие дозировки золя нанокремнезема (значения указаны в % от цемента

в пересчете на сухое вещество): 0,01; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1. При этом при введении добавки дозировка рассчитывается исходя из следующих данных:

для золя ГВ: $\rho = 1143 \text{ г/дм}^3 - S_f = 225 \text{ г/дм}^3$.

Результаты испытания образцов с добавлением золя нанокремнезема: результаты испытаний физико-механических свойств образцов мелкозернистого бетона приведены в табл. 9.

1. Прочность образцов мелкозернистого бетона при сжатии также зависит от расхода добавки золя нанокремнезема ГВ. При расходе золя 0,25 % наблюдается рост прочности на сжатие образцов бетона с добавкой золя ГВ – на 24,8 %. Такой расход золей ГВ является оптимальным для прочности на сжатие, так как дальнейшее увеличение расхода золя ГВ приводит к снижению прочности на сжатие.

2. Плотность бетона имеет тенденцию возрастать в зависимости от расхода микрокремнезема (за исключением дозировки 5 и 20 % – последнее за счет недоуплотнения).

3. Прочность образцов на растяжение при изгибе зависит от расхода микрокремнезема. Наибольшую прочность образцы показывают при расходе микрокремнезема 15 % от массы цемента. Прочность образцов при сжатии также зависит от расхода микрокремнезема. Наибольшую прочность показывают образцы мелкозернистого бетона при расходе микрокремнезема 15 % (прирост прочности при сжатии по сравнению с контрольными образцами составляет 26 %).

Список литературы

1. Kim L.V., Potapov V.V., Kashutin A.N., Gorbach V.A., Shalaev K.S., Gorev D.S. Increasing of concrete strength using nanosilica extracted from the hydrothermal solutions // Proceedings of the Twenty-third (2013) International Offshore and Polar Engineering Conference, Anchorage, Alaska, USA, June 30-July 5, 2013, ISOPE, P. 148-152.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов: изд. 2, испр. / И.П. Суздаев. – М.: Техносфера, 2009. – 592 с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – Изд. 4-е, испр. – М.: Физматлит, 2009. – 416 с.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия: учеб. пособие. 3-е изд. / Г.Б. Сергеев. – М.: Книжный дом Университет (КДУ), 2009. – 336 с.
5. Потапов В.В., Сердан А.А., Кашпура В.Н., Горева Д.С. Получение и свойства нанокремнезема на основе гидротермального раствора // Химическая технология. – 2017. – № 2. – С. 65–73.
6. ГОСТ 310.4 – 81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. Госстрой СССР. – М.: ЦИТП СССР, 1981. – 11 с.