



НАНОДИСПЕРСНЫЙ ДИОКСИД КРЕМНИЯ: ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.Потапов, д.т.н., А.Кашутин, А.Сердан, д.х.н., В.Горбач, к.т.н., К.Шалаев

Изучено влияние наночастиц кремнезема на характеристики систем цемент–песок–вода. Наночастицы выделялись из природных гидротермальных растворов по двухстадийной схеме: мембранное концентрирование и криохимическая вакуум-сублимационная сушка золь кремнезема. Нанопорошки кремнезема вводились в систему цемент–песок–вода в количестве от 0,001 до 1,0 масс.%. Золи кремнезема вводились вместе с водой затворения. Характеристики твердых образцов измерялись при разном возрасте (от 3 до 28 суток). Установлено влияние нанодобавки на плотность, скорость набора и конечную прочность цементных образцов при сжатии.

В связи с развитием технологий получения наноматериалов необходимо изучение влияния введенных наночастиц на характеристики силикатных систем [1–9]. Изменение характеристик достигается в результате варьирования количества и химического состава наночастиц либо за счет одновременного использования комбинации наночастиц с разным химическим составом.

Значительный интерес представляет направленное усиление строительных бетонов: прочности при сжатии и изгибе, водо-,

морозостойкости и др. [3–8], а также воздействия на них других строительных материалов. Применение фуллеренов при концентрации 1–10 г на тонну бетона в производстве пено- и газобетонных блоков показало рост их прочности на 16–18%, снижение плотности на 8–10%, сокращение производственного цикла [2]. В [3] показано, что введение в бетоны наночастиц углерода размерами 10–50 нм в количестве 0,004 масс.% по цементу улучшало влияние добавки микрокремнезема

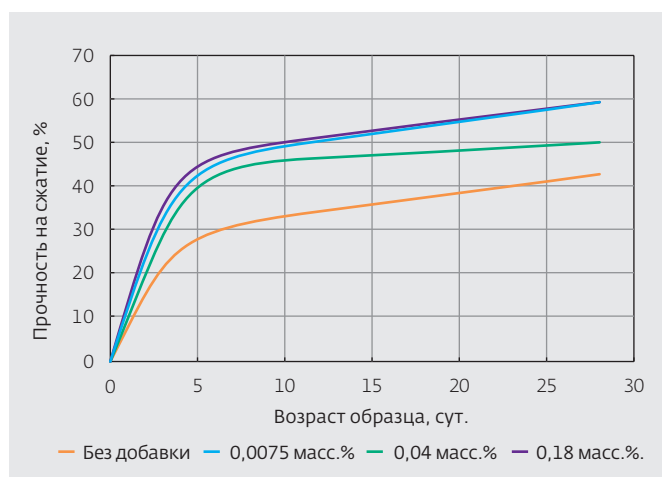


Рис. 1. Повышение прочности образцов на сжатие (%) в зависимости от возраста (сут.)

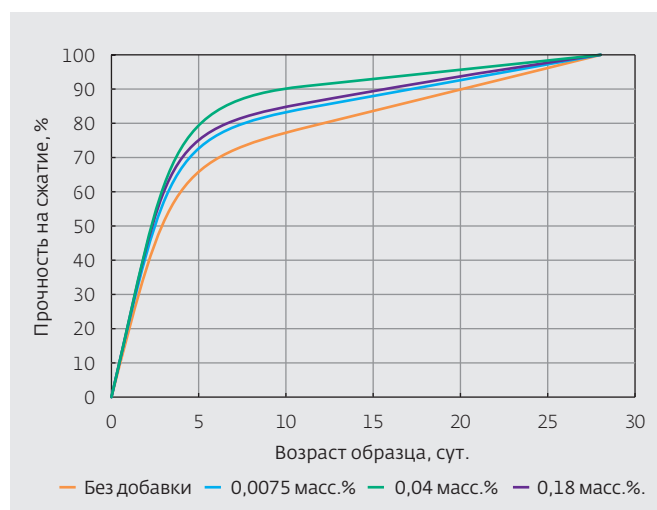


Рис. 2. Набора прочности на сжатие образцами цемента (в процентном отношении к 28-дневному возрасту) в зависимости от возраста (сут.)



Таблица 1. Определение прочности цементных образцов на сжатие (МПа)

Возраст образца, сут.	Количество добавленного нанодисперсного кремнезема, масс. % 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%)

(8 масс.%) и повышало прочность бетона на сжатие до 104,5 МПа, что соответствует классу В80 вместо В60. Существенно выше оказался модуль упругости ($47,5 \cdot 10^3$ МПа), повысились коэффициент Пуассона, плотность и водонепроницаемость. Исчезло увеличение усадки бетона, которое при использовании только микрокремнезема достигало 30%.

В [4] исследовано влияние наноматериалов на основе углерода на прочность бетонов, приготовленных с использованием цементов различных марок. Изучено совместное применение наночастиц углерода и различных пластификаторов. В зависимости от количества введенных частиц изменение прочности бетонов имело немонотонный характер.

Существуют также примеры изготовления высокопрочного бетона при более высокой доле комбинированных нанодобавок [7, 8]. В [9] для улучшения характеристик растворов для тампонажа скважин и буровых растворов предложено вводить в цементы наночастицы кремнезема размером от 1 до 100 нм в количестве от 1 до 25 масс.% по цементу. Изучены затвердевшие образцы водоцементных смесей, в которые в количестве 15 масс.% по цементу вводились различные кремнеземы: наночастицы размером 10 и 30 нм, аморфный, коллоидный или кристаллический кремнезем [9]. Наилучшие показатели достигнуты при вводе частиц кремнезема размером 30 нм.

Представляет интерес изучение влияния различных по составу и свойствам наночастиц системы цемент-вода, цемент-песок-вода, цемент-песок-вода-бетоны: положение максимумов, минимумов на зависимостях прочности, плотности, модуля упругости, коэффициента Пуассона, временные характеристики набора прочности. Цель работы заключалась в исследовании влияния наночастиц кремнезема, выделенных из гидротермальных растворов по двухстадийной технологической схеме, на систему цемент-песок-вода.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА

В качестве исходной среды использовались природные гидротермальные растворы. Получение золь и нанопорошков SiO₂ проводилось по двухстадийной схеме, включающей фильтрование через мембранные устройства и криохимическую вакуум-сублимационную сушку с использованием жидкого азота [10–12].

Наименьшее значение диаметра пор порошков, полученных вакуумной сублимацией золь кремнезема с рН 4–5, составило около 3 нм. Наибольшая величина среднего диаметра пор – 9,6 нм была достигнута при сушке золя с рН 9,0–9,2. Порошок, введенный как нанодобавка в цементные образцы, имел удельную поверхность $S_{\text{ВЕТ}} - 156 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор $d_p - 7 \text{ нм}$, суммарный объем пор $V_p - 0,298 \text{ см}^3/\text{г}$.

Таблица 2. Набор прочности цементными образцами (по отношению к 28-дневному возрасту)

Возраст образца, сут.	Количество добавленного нанодисперсного кремнезема, масс. % 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



ИСПЫТАНИЯ ОБРАЗЦОВ ЦЕМЕНТА С НАНОПОРОШКАМИ КРЕМНЕЗЕМА

Образцы в форме балочек размерами 40×40×160 мм готовились из раствора, содержащего цемент и песок с массовым отношением 1:3 и водоцементным отношением 0,4 (ГОСТ 310,4-81). Использовался портландцемент 500ДО, он представлял собой тонкодисперсный порошок с удельной поверхностью 2250 см²/г и преобладающим размером частиц от 5 до 50 мкм: 90% частиц порошка имели размер менее 35 мкм и 14% – менее 5 мкм. Порошок кремнезема вводился в водную фазу перед смешением с цементом и песком. Однородное распределение частиц порошка в объеме жидкости достигалось с помощью ультразвуковой обработки. Цементно-песчаная смесь формировалась при перемешивании цемента и песка. К этой смеси приливалась вода. Цементный раствор готовился при перемешивании. Им заполнялись гнезда стандартной формы, устанавливаемые на вибрационном столе. Изготовленные образцы хранились в ваннах с водой до достижения определенного возраста. Испытания их на прочность при сжатии проводились в 3-, 7- и 28-дневном возрасте. Балочки предварительно испытывались на прочность при изгибе, сразу после этого образующиеся половинки исследовались на прочность при сжатии.

Добавление нанодисперсного кремнезема в количестве тысячных долей массового процента по отношению к цементу приводит к значительному повышению прочности образцов при сжатии: до 30–40 % (табл.1). В скобках указаны соответствующие приращения прочности по сравнению с контрольными образцами без нанодобавки при том же возрасте (%).

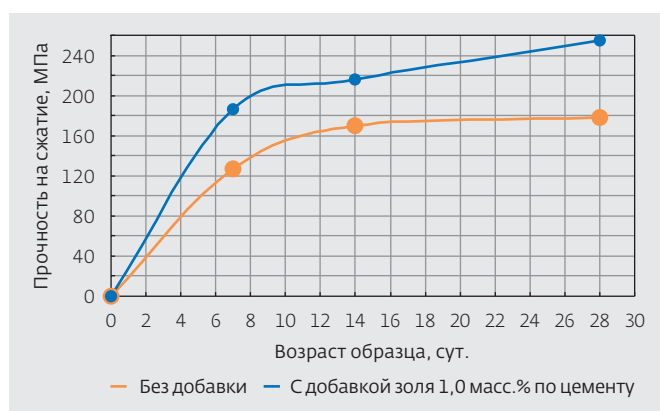


Рис.3. Повышение прочности строительных растворов М200 на сжатие в зависимости от возраста

Таблица 3. Результаты испытания добавки золя кремнезема

Концентрация добавки, масс.% по цементу	Плотность цементобетонов, кг/м ³ от добавленного нанодисперсного кремнезема, масс.% по отношению к цементу	Изменение прочности при сжатии, 28 сут., %	Отношение прочности при сжатии к прочности при изгибе
0	1935	0	6,4
0,000025	1820	0	9,7
0,000050	1870	8	9,2
0,000075	1875	21	11,2
0,000120	1860	12	8,3
0,000180	1800	3	6,3
0,000210	1880	14	8,5
0,000420	1870	42	6,8
0,001400	1870	0	9,4
0,001700	1850	11	7,5
0,007400	1815	26	6,4
0,008700	1810	24	6,2
0,016000	1850	10	7,6

Характерная особенность нанодисперсных добавок – немонокотность повышения прочности от их количества. В отличие от традиционных модификаторов на кривой прочность-массовый процент нанодобавки наблюдаются максимумы и минимумы (рис.1). Относительное приращение прочности при сжатии имеет тенденцию к снижению с увеличением возраста образца. В 3- и 7-дневном возрасте приращение прочности при сжатии выше, чем в 28-дневном (см. табл.1, рис.1).

Плотность твердых цементных образцов, как правило, увеличивалась, как и прочность при сжатии. Исключение составляет образец с добавкой 0,04 масс.%. Прочность его при сжатии увеличивалась, а плотность уменьшалась: 0 масс.% – $\rho=1970$ кг/м³; 0,0075 масс.% – $\rho=2000$ кг/м³; 0,04 масс.% – $\rho=1920$ кг/м³; 0,18 масс.% – $\rho=1990$ кг/м³. Введение наночастиц кремнезема способствовало не только увеличению конечной прочности при сжатии, возрастала также скорость набора прочности образцами с нанодобавками (табл.2, рис.2).



ИСПЫТАНИЯ ЗОЛЯ КРЕМНЕЗЕМА

Исследования проводились в диапазоне 0,000025...0,016 масс.% золя кремнезема. Результаты испытания золя кремнезема, полученного мембранным концентрированием гидротермального раствора, приведены в табл. 3. Они проводились в системе цемент-вода с водоцементным отношением В/Ц=0,40, содержание SiO₂ в золе около 45 г/дм³. Использовался

цемент Спасский ПЦ 500 ДО. В серии испытаний с добавкой золя кремнезема по сравнению с контрольным образцом достигнуты приращение прочности при сжатии 42% (возраст 28 сут.) (рис.3). Результаты показали, что, как и в случае введения наночастиц порошка SiO₂, при сжатии наблюдается немонотонная зависимость прочности от массового процента добавки. Она имеет при сжатии максимумы и минимумы.

Таблица 4. Улучшение характеристик строительных растворов М200

Номер образца	Возраст, сут.	Ср. проч., кгс/см ²	Дσ, кгс/см ²	Доб. золь, мл	Цемент, г	Песок, г	Вода, г	Объем, л	ОК _{факт} , см	Площадь куба, см ²	Объем куба, см ³	Мас. куба, г	Плотность образца, г	Средн. плотн. образца, г	Показание пресса	Прочность, кгс/см ²
1	7	127	2,3	0	3675	9300	2300	7,5	6,0	100	1000	2160	2160	2140	12875	129
1										100	1000	2140	2140		12500	125
1										100	1000	2140	2140		13000	130
1										100	1000	2112	2112		12500	125
1"А"	7	186	3,3	9500	3675	9300	2300	7,5	6,5	100	1000	2030	2030	2043	19000	190
1"А"										100	1000	2070	2070		18250	183
1"А"										100	1000	2030	2030		18250	183
1"А"										100	1000	2040	2040		18875	189
2	14	170	3,6	0	3675	9300	2300	7,5	8,0	100	1000	2040	2040	2073	17100	171
2										100	1000	2030	2030		17500	175
2										100	1000	2110	2110		16900	169
2										100	1000	2110	2110		16450	165
2"А"	14	216	2,4	10000	3675	9300	2300	7,5	8,0	100	1000	2010	2010	2033	21500	215
2"А"										100	1000	2030	2030		21250	213
2"А"										100	1000	2040	2040		21875	219
2"А"										100	1000	2050	2050		21750	218
3	28	178	2,9	0	3675	9300	2300	7,5	8,0	100	1000	2130	2130	2098	17500	175
3										100	1000	2060	2060		17550	176
3										100	1000	2110	2110		18000	180
3										100	1000	2090	2090		18150	182
3"А"	28	255	5,0	10000	3675	9300	2300	7,5	8,0	100	1000	2020	2020	2040	25375	254
3"А"										100	1000	2050	2050		24875	249
3"А"										100	1000	2040	2040		25500	255
3"А"										100	1000	2050	2050		26250	263



Сопоставление кривых набора прочности при сжатии образца с добавкой золя 0,00042 масс.% по цементу и контрольного образца без добавки в разном возрасте показало, что приращение прочности при сжатии по сравнению с контрольным образцом в возрасте от 3 до 28 сут. составляло свыше 40%.

В целом наночастицы SiO_2 , выделенные из природных гидротермальных растворов, существенно влияют на свойства системы цемент-песок-вода. Введение в такую систему наночастиц SiO_2 в виде нанопорошка или золя приводит к повышению прочности при сжатии твердых образцов при массовом проценте добавки от тысячных долей процента по отношению к цементу. При введении нанодобавки скорость набора прочности на сжатие повышается: образцы, содержащие ее, набирают прочность быстрее, чем контрольные.

Полученные результаты по повышению прочности при сжатии твердых цементных образцов следует объяснять эффектом наноструктурирования, достигаемого при введении наночастиц кремнезема. Эти частицы характеризуются большой удельной поверхностью и ее высокой физико-химической активностью (табл.4).

Исследования, проведенные другими авторами [13], показали, что за счет влияния поверхности наночастиц кремнезема увеличивается скорость гидратации цемента и происходит направленное формирование упорядоченных надмолекулярных структур гидратов силиката кальция, структурирующих цементную матрицу и повышающих ее прочность. Результаты могут быть использованы в строительных технологиях для структурирования цементных материалов и улучшения их характеристик: прочности, плотности, водонепроницаемости, морозостойкости.

Литература

1. Елецкий А.В. Эндоэдральные структуры. – Успехи физических наук, 2000, т.170, №2, с.113–142.
2. Пономарев А.Н. Перспективные конструкционные материалы и технологии, создаваемые применением нанодисперсных фуллеридных систем. – Вопросы материаловедения, 2001, №2, с.65.
3. Строчкин В.Н., Гордеева Е.В., Васькин В.М., Шитиков Е.С., Федоров Е.В. Исследование физико-механических свойств высокопрочного бетона с добавкой микрокремнезема и ультра-дисперсной углеродной добавкой с наночастицами размером 10–50 нм. – Научные труды ОАО "ЦНИИС" (Научно-исследовательский институт транспортного строительства) / Под ред. д.т.н., проф. А.А.Цернанта. – М.: Изд-во ОАО "ЦНИИС", 2008, с.33–40.
4. Шитиков Е.С., Строчкин В.Н., Гордеева Е.В. О возможности применения наномодификаторов в производстве бетонов для транспортного строительства. – Научные труды ОАО "ЦНИИС" (Научно-исследовательский институт транспортного строительства) / Под ред. д.т.н., проф. А.А.Цернанта. – М.: Изд-во ОАО "ЦНИИС", 2008, с.41–48.
5. Тевяшев А.Д., Шитиков Е.С. О возможности управления свойствами цементобетонов с помощью наномодификаторов. – Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2009, 4/7(40), с.35–40.
6. Сватовская Л.Б., Соловьева В.Я., Комохов П.Г., Степанова И.В., Сычева А.М. Патент РФ № 2256629. Способ получения высокопрочного бетона. 26.03.2004.
7. Сватовская Л.Б., Соловьева В.Я., Комохов П.Г., Степанова И.В., Сычева А.М. Патент РФ № 2256630. Способ изготовления высокопрочных изделий из бетона с использованием кремнеземсодержащего компонента. 26.03.2004.
8. Коробов Н.В., Которажук Я.Д., Старчуков Д.С. Патент РФ № 2331602. Получение высокопрочного бетона с использованием комплексной добавки. 19.03.2007.
9. Roddy Craig W., Chatterji Jiten, Cromwell Roger Well treatment composition and methods utilizing nano-particles. United States Patent 7559369, 2009.
10. Потапов В.В., Аллахвердов Г.Р., Сердан А.А. (мл.), Мин Г.М., Кашутина И.А. Получение водных золь кремнезема мембранным концентрированием гидротермальных растворов. – Химическая технология., 2008, №6, с.14–22.
11. Генералов М.Б. Кримохимическая нанотехнология. – М.: ИЦК "Академкнига", 2006.
12. Бражников СМ., Генералов М.Б., Трутнев Н.С. Вакуум-сублимационный способ получения ультрадисперсных порошков неорганических солей. – Химическое машиностроение, 2004, №12, с.12.
13. F.Sanchez, K.Sobolev. Nanotechnology in concrete – A review. – Construction and Building Materials., 2010, v.24, p.2060–2071.