



НАНОКРЕМНЕЗЕМ: ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ БЕТОНОВ

*В.Потапов**, *д.т.н.*, *А.Кашутин**, *А.Сердан***, *д.х.н.*,
*К.Шалаев**, *Д.Горев** / *vadim_p@inbox.ru*

В статье показана возможность применения жидких нанодобавок для повышения механических характеристик бетона. Одна из составляющих таких добавок – золь диоксида кремния, полученный из гидротермального раствора. Вместе с пластификатором этот золь добавляется в воду затворения перед приготовлением бетона. При относительно малом количестве добавки от расхода цемента (десятые доли процента) эффективно повышается прочность бетона на сжатие и при изгибе для различного водоцементного отношения (В/Ц).

Применение наноматериалов в ряде отраслей (электроника, биохимические сенсоры и биотехнологические системы, медицинские препараты, катализаторы, пластмассы и полимеры, резина, керамика, пигменты) позволяет рассчитывать на их успешное использование в строительной индустрии [1-4].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БЕТОНОВ

Для изучения структуры бетона используются комплексные исследования наноматериалов: электронная микроскопия, ядерный магнитный резонанс, малоугловое рентгеновское рассеяние, квазиупругое рассеяние нейтронов, спектроскопия, термогравиметрия [5-8]. Экспериментальные методы дополняет математическое моделирование структуры бетона с использованием молекулярной динамики [9].

На основе полученных результатов сформулированы новые представления о кинетике образования и структуре геля гидратов силиката кальция – C-S-H (размер, форма, плотность), который удерживает бетон в твердом состоянии и является наноматериалом. На уровне 1-5 нм выявлена слоистая структура геля, и слои C-S-H проявляют тенденцию к скоплению в компактные домены. Расстояние между отдельными слоями составляют несколько нанометров. На уровне от 5 до 100 нм обнаружены

NANOSILICA: INCREASE OF CONCRETE STRENGTH

*V.Potapov**, *D.Sc.*, *A.Kashutin**, *A.Serdan***, *D.Sc.*,
*K.Shalayev**, *D.Gorev** / *vadim_p@inbox.ru*

The article demonstrates feasibility of application of nanoadditives for improvement of the mechanical characteristics of a concrete. One of the ingredients of such additives is sol of silicon dioxide obtained from a hydrothermal solution. Together with a plasticizer this sol is added to the mixing water before preparation of concrete. With a relatively small, compared with the mass of the cement (tenth shares of a percent), quantity of the additive, the compression and bending strength of a concrete is raised effectively for various water/cement ratios (W/C).

Application of nanomaterials in a number of branches (electronics, biochemical sensors and biotechnological systems, medical preparations, catalysts, plastics and polymers, rubber, ceramics, pigments) makes us believe that they will also be used successfully in the construction industry [1-4].

USE OF NANOTECHNOLOGIES FOR PRODUCTION OF CONCRETES

The spheres of the research of nanomaterials for studying of the structure of the concretes include: electronic microscopy, nuclear magnetic resonance, small-angle X-ray scattering, quasi-elastic neutron scattering, spectroscopy and thermogravimetry [5 - 8]. The experimental methods are supplemented with a mathematical modeling of the structure of a concrete with the use of molecular dynamics [9].

On the basis of the obtained results new notions were formulated concerning the kinetics of the formation and structure of the gel of the calcium silicate hydrates – C-S-H (size, form, density), which keeps a concrete in a solid state and which is a nanomaterial. At the level of 1-5 nanometers a layer structure of the gel was revealed and C-S-H layers tend to aggregate into compact domains. The distance between certain layers is several nanometers. At the level from 5 up to 100 nm disk-shaped 3-dimensional structures were discovered of size 60x30x5 nm³ (their

* Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН (Петропавловск-Камчатский).

** Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова (Москва).

* Scientific-research Geotechnological Centre of DVO, RAS (Petropavlovsk-Kamchatka).

**Chemical Faculty of Moscow State University named after M.V.Lomonosov (Moscow).



дискообразные трехмерные структуры с размерами $60 \times 30 \times 5 \text{ нм}^3$ (5 нм толщина, длинная ось порядка 60 нм) – C-S-H-частицы. При гидратации их количество увеличивается, и частицы агрегируют, образуя три разновидности аморфного геля (1 мкм): с низкой, высокой и ультравысокой плотностью.

Установлено, что взаимодействие между поверхностями, слоями и доменами геля или цементными зёрнами – электростатическое и не описывается классической теорией Дерягина-Ландау-Феербека-Оствальда. Разновидности геля проявляют различные механические свойства: жесткость и твердость C-S-H-геля с высокой и ультравысокой плотностью, превышающей этот параметр для геля с низкой плотностью. Объемное отношение в бетоне между разновидностями геля зависит от цемента и условий приготовления замеса, но механические свойства гелей с высокой и низкой плотностью не меняются при переходе от одного цемента к другому. Гель не имеет фиксированной стехиометрии, его химический состав меняется от точки к точке внутри объема замеса, поэтому такой гель характеризуется отношением Ca-Si. По данным сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии это отношение варьируется в пределах 0,6–2,0.

С учетом этого обстоятельства интенсивно развивается наномодифицирование бетонов. Оно может осуществляться в твердой и жидкой фазах, а также на межфазных границах. Для использования потенциала нанотехнологий в области цементных материалов необходимы:

- гомогенное распределение наночастиц по объему бетона;
- перевод лабораторных результатов на промышленный уровень;
- снижение себестоимости производства нанодобавок, оптимизация методов их введения.

Наночастицы с большой удельной поверхностью (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) отличаются высокой химической активностью. Они могут действовать как центры, ускоряющие реакции гидратации, а также как наполнители, повышая плотность бетона и уменьшая его пористость.

Большинство работ по применению наночастиц для улучшения характеристик бетона относится к SiO_2 [10] и TiO_2 [11]. Проводились исследования по использованию наночастиц Fe_2O_3 [12], Al_2O_3 [13], ZrO_2 [14], CuO [15] и монтмориллонита [16]. В работе [17] рассмотрено получение наночастиц цемента и применение наносвязующего.

Наночастицы SiO_2 способны повышать прочность бетона, водонепроницаемость, иммобилизацию

thickness is 5 nm, and their long axis is about 60 nm) – C-S-H particles. During hydration their number increases and the particles aggregate, forming three kinds of amorphous gels (1 micrometer): with a low, high and ultrahigh density.

It was established that interaction between the surfaces, layers and domains of a gel or cement grains is of an electrostatic character and cannot be described by the classical theory of Deryagin-Landau-Feerbec-Ostwald. Different gels demonstrate various mechanical properties: rigidity and hardness of C-S-H gel with high and ultrahigh density exceed this parameter of a gel with a low density. The volume ratio in a concrete between various versions of gel depends on a cement and conditions of preparation of batching, but the mechanical properties of gels with high and low density do not vary in transition from one cement to another. The gel has no fixed stoichiometry, its chemical composition varies from a point to a point in the volume of batching, therefore such a gel is characterized by relation of Ca/Si. According to the data of scanning and transmission electronic microscopy this relation varies within 0.6–2.0.

With account of this circumstance, nanomodification of concretes is now developing intensively. It can be implemented in a solid and liquid phases, and also within the interphase boundaries. In order to use the potential of nanotechnologies in the field of cement materials we need the following:

- Homogeneous distribution of nanoparticles in the volume of concrete;
- Transition of the laboratory results to an industrial level;
- Lowering of the production costs of the nanoadditives and optimization of the methods of their introduction.

Nanoparticles with big specific surface (up to $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) are distinguished by a high chemical activity. They can operate as the centers, accelerating the reactions of hydration, and also as fillers, increasing the density of a concrete and reducing its porosity.

Most works concerning application of nanoparticles for improvement of concrete's characteristics refer to SiO_2 [10] and TiO_2 [11]. Research has been done on the use of nanoparticles of Fe_2O_3 [12], Al_2O_3 [13], ZrO_2 [14], CuO [15] and montmorillonite [16]. The work [17] is devoted to obtaining of nanoparticles of cement and use of nanobinders.

Nanoparticles of SiO_2 can improve the strength of a concrete, its water resistance, immobilization of Ca, and prolong its service life [1, 2, 4]. They also accelerate hydration of tribasic calcium silicates and components of a cement batching, at that, a nanosilica is more active with increasing of strength of a concrete, than a microsilica. Introduction of 10 mass % of nano- SiO_2 in a combination with dispersing plasticizers (of the



Са, продлевать срок его эксплуатации [1, 2, 4]. Они также ускоряют гидратацию трикальцийсиликатов и компонентов цементного замеса, причем нанокремнезем более активен при увеличении прочности бетона, чем микрокремнезем. Введение 10 мас.% nanoSiO_2 в комбинации с диспергирующими пластификаторами (от расхода цемента) приводило к повышению прочности бетона в 28-дневном возрасте на 26% по сравнению с 10% после введения 15% микрокремнезема. Даже введение 0,25 мас.% nanoSiO_2 способствовало повышению прочности бетона в 28-дневном возрасте на 10% и повышению прочности при изгибе на 25% [4].

Наночастицы SiO_2 получались с помощью золь-гель перехода в системе тетраэтоксилан (ТЭОС) – этанол-вода. Гель высушивался, твердый SiO_2 прокаливался при 400–800°C. На свойства нанопорошка влияли условия синтеза геля (температура, pH, концентрация компонентов), а также температура прокаливания твердого порошка (площадь поверхности, диаметр пор, активность) [3].

При введении 0,25 мас.% nanoSiO_2 без пластификатора от расхода цемента повышалась прочность твердых образцов при сжатии после 1–3 суток до 6%, в 7-дневном возрасте приращение прочности не наблюдалось, в 28- и 90-дневном возрасте наблюдалось некоторое снижение прочности. Добавление 0,1 мас.% суперпластификатора обеспечило повышение прочности при сжатии в 3- и 7-дневном возрасте на 28–30%, в 28-дневном возрасте – на 10% [3].

Существует ряд отечественных работ по применению различных наночастиц и комплексных нанодобавок для повышения технологических характеристик бетона [18–22]. Краткий обзор соответствующих исследований приведен в [23].

При использовании 1,3 мас.% жидкого суперпластификатора Gaia, содержащего наночастицы SiO_2 размером 3–150 нм и удельной площадью поверхности 20–1000 m^2/g , пластифицирующего агента Megapol (производство Handy Chemicals) и В/Ц=0,25 достигалось трехкратное повышение прочности бетона при сжатии в 1-дневном возрасте и двухкратное для 28-дневного бетона [1, 2]. В 1-дневном возрасте прочность бетона с Gaia составила 68,2 МПа, а для контрольного образца только 22,7 МПа, в 7-дневном возрасте прочности таких бетонов – 77,3 и 32,7 МПа, в 28-дневном – 91,7 и 45,2 МПа, соответственно. При использовании Gaia снижено водопоглощение, причем прочность при сжатии твердых образцов, приготовленных с использованием суперпластификатора, обнаружила зависимость от В/Ц. С повышением значения В/Ц эта величина при сжатии

consumption of a cement) led to an increase of the strength of a 28-day-old concrete by 26 % in comparison with 10 % after introduction of 15 % of a microsilica. Even introduction of 0.25 mass % of nano- SiO_2 enhanced the strength of a 28-day-old concrete by 10 %, and of its bending strength – by 25 % [4].

Nanoparticles of SiO_2 were obtained with the help of sol-gel transition in tetraethoxysilane system (TEOS) – ethanol-water. Gel was dried up, and solid SiO_2 was calcinated at 400–800°C. The properties of nanopowder were influenced by the conditions of synthesis of the gel (temperature, pH, concentration of components), and also by the temperature of calcination of a solid powder (surface area, diameter of pores, activity) [3].

Introduction of 0.25 mass % of nano- SiO_2 without a plasticizer of the cement consumption enhanced the compression strength of the solid samples after 1–3 days up to 6%, at that, a 7-day-old cement demonstrated no strength increase, while a 28-day-old and a 90-day-old cements even lost some of their strength. Addition of 0.1 mass % of a superplasticizer ensured an increase of the compression strength of a 3–7-day-old concrete by 28–30% and of a 28-day-old concrete – by 10% [3].

There is a number of domestic works on application of various nanoparticles and complex nanoadditives, which increase the technical characteristics of a concrete [18–22]. A brief review of the corresponding research works is presented in [23].

The use of 1.3 mass % of Gaia liquid superplasticizer containing SiO_2 nanoparticles of 3–150 nm in size and with specific area surface of 20–1000 m^2/g , Megapol plasticizing agent (produced by Handy Chemicals) and W/C ratio=0.25 helped to triple the compression strength of a one-day-old concrete and to double the compression strength of a 28-day-old concrete [1, 2]. The one-day-old concrete with Gaia had the strength of 68.2 MPa, and the control sample – only 22.7 MPa, such 7-day-old concretes had the strength of 77.3 and 32.7 MPa, and 28-day-old concretes – 91.7 and 45.2 MPa, correspondingly.

Application of Gaia lowers water absorption, at that, it was discovered that the compression strength of the solid samples prepared with the use of a superplasticizer depended on W/C ratio. With an increase of W/C ratio this value under compression in a 28-day-old R28 fell [1, 2] in accordance with the following formula:

$$R_{28} = 208.38e^{-3.0881W/C} (R^2 = 0.97).$$

It is important to underline, that for a further application of nanoparticles in concretes it is necessary to study the mechanism of their influence on characteristics of concretes, and also necessary to develop a technology for obtaining cheap and



в 28-дневном возрасте падала [1, 2] в соответствии с зависимостью:

$$R_{28} = 208,38e^{-3,0881B/C}(R^2 = 0,97).$$

Важно подчеркнуть, что для дальнейшего применения наночастиц в бетонах необходимы изучение механизма их влияния на характеристики бетонов, а также разработка технологии получения дешевых и эффективных жидких нанодобавок в комплексе с суперпластификаторами.

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЕЙ, ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Наночастицы SiO_2 находились в стабильных водных золях, которые вводились в систему цемент-песок-вода добавлением к воде затворения, при этом смесь перемешивалась механической мешалкой в течение 60–90 с. Для получения золь проводилось мембранное концентрирование гидротермальных растворов, содержащих SiO_2 , которые возникали в результате растворения алюмосиликатных минералов земной коры и поликонденсации молекул ортокремниевой кислоты (ОКК), образующейся в гидротермальных растворах в недрах Земли в условиях повышенных давлений и температур. Гидротермальные растворы содержат SiO_2 за счет растворения алюмосиликатных минералов земной коры (ортоклаз, микроклин $\text{K(AlSi}_3\text{O}_8)$, альбит $\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$, анортит $\text{Ca(Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$) и поликонденсации молекул ортокремниевой кислоты. После выхода раствора на поверхность, он становится пересыщенным, и гидролиз и поликонденсация молекул ОКК приводили к формированию сферических наночастиц кремнезема с радиусом 5–100 нм, причем кроме кремнезема в исходном растворе находятся и другие компоненты.

Поликонденсация молекул кремнекислоты проходит за счет силанольных групп, образования силоксановых связей и частичной дегидратации. Конечные размеры частиц кремнезема зависят в первую очередь от температуры и pH раствора, при которых проходит поликонденсация молекул ОКК. В частности, повышение температуры поликонденсации приводит к увеличению размеров частиц. Снижение pH и повышение температуры также ведет к увеличению размеров частиц. На стадии поликонденсации температура варьировалась от 20 до 72°C, pH – от 9,2 до 4,0. При этом средние радиусы частиц кремнезема составили от 5 до 60 нм.

После завершения поликонденсации ОКК и формирования наночастиц кремнезема определенных размеров с помощью ультрафильтрационных мембран проводилось удаление воды и определялись характеристики концентрированных золь, как в [18].

Плотность золь, использованного в экспериментах по повышению прочности строительного

effective liquid nanoadditives in a combination with superplasticizers.

OBTAINING OF SOLS AND THEIR CHARACTERISTICS

Nanoparticles of SiO_2 were in stable water sols, which were introduced into a cement-sand-water system by addition of mixing to water and hashing with a mechanical mixer in 60–90 s. For obtaining of sols a membrane concentration was done of the hydrothermal solutions containing SiO_2 , resulting from dissolution of the silica-alumina minerals of the earth crust and polycondensation of the molecules of optosilicic acid (OSA), formed in the hydrothermal solutions in the bowels of the Earth in the conditions of high pressure and temperatures.

Hydrothermal solutions contain SiO_2 due to dissolution of silica-alumina minerals of the earth crust (orthoclase, microcline $\text{K(AlSi}_3\text{O}_8)$, albite $\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$, anorthite $\text{Ca(Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, etc.) and polycondensation of the molecules of optosilicic acid. After the solution reaches the surface, it becomes oversaturated, while the hydrolysis and polycondensation of OSA molecules result in formation of spherical nanoparticles of silica with a radius of 100 nm, at that, besides the silica, the initial solution also contains other components.

Polycondensation of the molecules of the silicic acid happens due to silanol groups, formation of siloxane links and partial dehydration. The final dimensions of the silica particles depend, first of all, on the temperature and pH of a solution, in the conditions of which a polycondensation of the OSA molecules takes place. In particular, raising of the polycondensation temperature leads to an increase of the sizes of particles. A decrease of pH and rise in temperature also result in an increase of the sizes of the particles. At the polycondensation stage the temperature varies from 20 up to 72 °C, and pH – from 9.2 up to 4.0. At that, average radiuses of the silica particles are from 5 up to 60 nanometers.

When polycondensation of OSA and formation of silica nanoparticles of certain sizes were finished, with the help of ultrafiltration membranes the water was removed and the characteristics of the concentrated sols were determined as in [18].

Density of the sol used in experiments for increasing the strength of a building mortar – 1095 g/dm³, content of SiO_2 in ashes – 170 g/dm³ (15.5 mass %). The lowest average diameter of the pores of the powders obtained by drying of the silica sols, which had pH=4–5, was about 3 nanometers. The greatest value of an average diameter of pores, 9.6 nanometers, was reached in case of drying of the sol with pH 9.0–9.2.

Tests of SiO_2 sols in concretes: done separately and with a superplasticizer.

The influence of SiO_2 sol additives on characteristics of concretes was investigated separately and with a



раствора – 1095 г/дм³, содержание SiO₂ в золе – 170 г/дм³ (15,5 мас.%). Наименьшее значение среднего диаметра пор порошков, полученных сушкой золой кремнезема, имевших рН=4-5, около 3 нм. Наибольшее значение среднего диаметра пор (9,6 нм) достигнуто при сушке золя с рН 9,0-9,2.

ИСПЫТАНИЯ ЗОЛЯ SiO₂ В БЕТОНАХ: РАЗДЕЛЬНО И ВМЕСТЕ С СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОМ

Влияние нанодобавки золя SiO₂ на характеристики бетонов было исследовано отдельно и вместе с суперпластификатором. Для приготовления бетона использовался бездобавочный портландцемент М400 Новогуровского цементного завода и вольский песок. Прочность бетона определялась по стандартной методике на балочках размером 160×40×40 мм (ГОСТ 310.4-81). Определение однородности бетона по прочности проводилось по ГОСТ 53231-2008, его средняя плотность определялась по ГОСТ 12730.1-78. Изготовление твердых образцов бетона проводилось по ускоренной технологии. Для этого они помещались в камеру твердения. Процесс проводился по схеме:

- линейный подъем температуры от 23 до 50°C при относительной влажности 95% – 120 мин;
- изотермический прогрев образцов при 50°C при влажности 95% – 480 мин;
- остывание образцов до 20°C по линейной временной зависимости при влажности 95% – 120 мин;
- выдержка образцов при 20°C и относительной влажности воздуха 50% – 24 ч.

Образцы с добавлением золя SiO₂ показали приращение прочности бетона при сжатии: при количестве золя 0,01 мас.% (по цементу) 14,76%, при 0,1 мас.% золя – 21,86%. Испытания на прочность при сжатии с большими количествами нанодобавки золя выполнялись вместе с суперпластификатором "Реламикс Т2". Контрольный образец без добавки нанокремнезема и суперпластификатора испытан при В/Ц=0,5. Образец бетона с суперпластификатором (без нанокремнезема) испытан при В/Ц=0,4 и показал приращение прочности при сжатии 7,6%. Образец бетона с добавкой 0,3 мас.% нанокремнезема и 0,8 мас.% суперпластификатора испытан при В/Ц=0,4. Он продемонстрировал приращение прочности при сжатии по сравнению с контрольным образцом 72% (рис.1).

Испытания комбинированной добавки нанокремнезема с "Реламикс Т2" были продолжены с повышением его количества до 1,0 мас.% по цементу при В/Ц от 0,5 до 0,38. В целом результаты показали закономерное снижение прочности при сжатии и при изгибе с увеличением В/Ц. Особенно

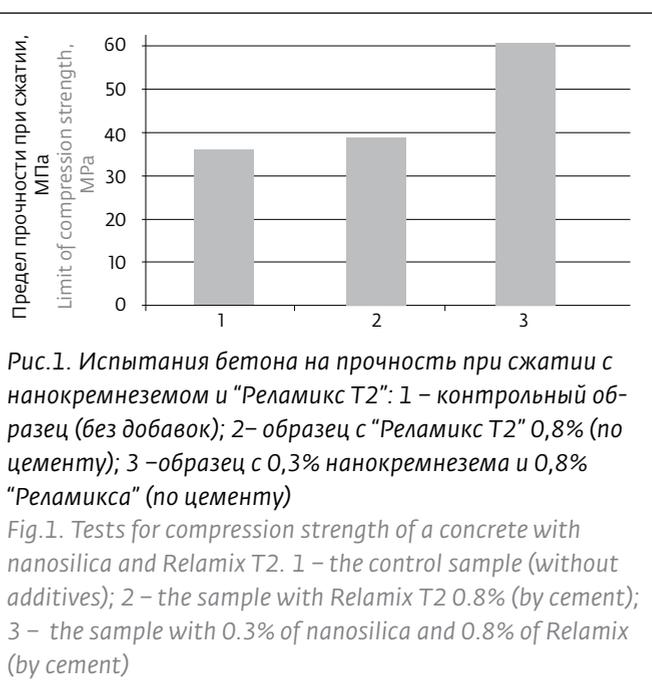


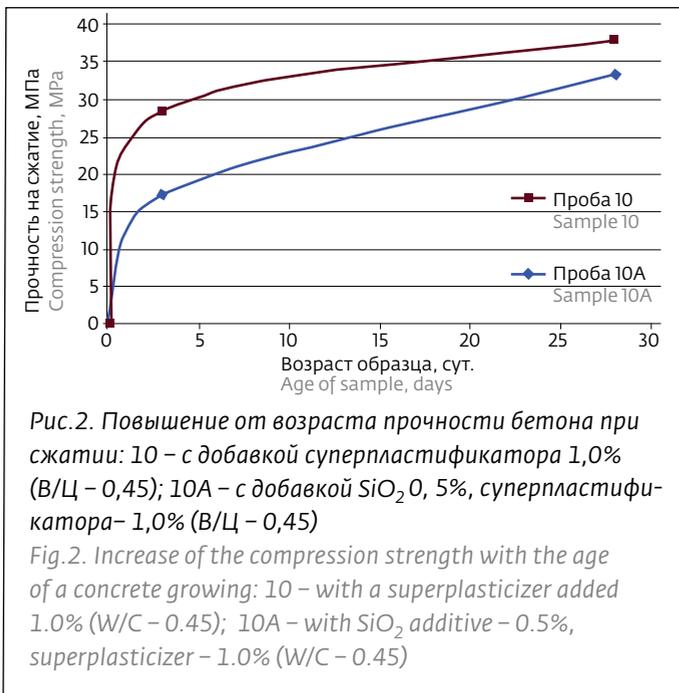
Рис.1. Испытания бетона на прочность при сжатии с нанокремнеземом и "Реламикс Т2": 1 – контрольный образец (без добавок); 2 – образец с "Реламикс Т2" 0,8% (по цементу); 3 – образец с 0,3% нанокремнезема и 0,8% "Реламикса" (по цементу)

Fig.1. Tests for compression strength of a concrete with nanosilica and Relamix T2. 1 – the control sample (without additives); 2 – the sample with Relamix T2 0.8% (by cement); 3 – the sample with 0.3% of nanosilica and 0.8% of Relamix (by cement)

superplasticizer. For preparation of a concrete we used no-additive M400 Portland cement from Novogurovsky Plant and Volsk sand. The strength of the concrete was evaluated in accordance with a standard technique on beams of 160x40x40 mm size (GOST 310). The strength homogeneity of the concrete was checked in accordance with GOST 53231-2008 standard, its average density was determined in accordance with GOST 12730.1-78. The solid concrete samples were made with application of an accelerated technology. For this purpose they were placed in a curing chamber. The essence of the process was the following:

- Linear temperature rise from 23°C up to 50°C with a relative humidity of 95% – 120 minutes.
- Isothermal warming up of the samples at 50°C with humidity of 95% – 480 minutes.
- Cooling of the samples up to 20°C according to a linear time dependence with humidity of 95% – 120 minutes.
- Curing of the samples at 20°C and relative air humidity of 50% – 24 hours.

The samples with SiO₂ sol added demonstrated an increment of the concrete compression strength: with quantity of sol of 0.01 mass % (by cement) 14.76 %, with 0.1 mass % of sol – 21.86 %. Tests for compression strength with a big quantity of sol nanoadditive were carried out together with Relamix T2 superplasticizer. The control sample without nanosilica and superplasticizer added was tested at W/C=0.5. The concrete sample with a superplasticizer (without nanosilica) was tested at W/C=0.4 and demonstrated an increment of compression strength of 7.6 %. The concrete sample with 0.3 mass % of nanosilica



удачно поддается аппроксимации полиномиальной зависимостью второй степени по (В/Ц) прочность при сжатии С, судя по совпадению кривой С (В/Ц) и линии тренда, выражающейся квадратичным уравнением с коэффициентами:

$$C - (B/C) = -1601(B/C)^2 + 1245(B/C) - 199,0 (R^2 = 0,998).$$

Прочность при изгибе F аппроксимируется зависимостью:

$$F(B/C) = -13,26(B/C)^2 + 4,452(B/C) + 4,007 (R^2 = 0,950).$$

Между прочностью при изгибе F и при сжатии C существует корреляция, которую в первом приближении можно аппроксимировать также полиномиальной зависимостью:

$$F(C) = 0,001C^2 - 0,052C + 3,381 (R^2 = 0,945).$$

В целом испытания добавки золя кремнезема проводились на равноподвижных смесях: В/Ц контрольных образцов без SiO₂ было равно В/Ц в растворах, в которые вводился золь кремнезема. Однако при равных В/Ц и количестве добавленного суперпластификатора осадка конуса была ниже в растворах, в которые вводили золь SiO₂ (табл.1), т.е. жидкая нанодобавка повышала вязкость и жесткость замеса.

Кривые набора прочности при сжатии при SiO₂=0,5 мас.% представлены на рис.2. Добавка золя способствует повышению скорости набора прочности. Отношение прочности при сжатии в 28-дневном возрасте к прочности при сжатии в 3-дневном возрасте составляло для образца без SiO₂ R₂₈/R₃=1,92, а для образца с этой добавкой R₂₈/R₃=1,34. Таким образом, кривая набора прочности при сжатии образца без добавки кремнезема приближалась

and 0.8 mass % of superplasticizer added was tested at W/C=0.4. It demonstrated a 72 % increment of the concrete compression strength in comparison with the control sample (Fig.1).

Tests of the combined nanosilica additive with Relamix T2 were continued with its quantity increased up to 1.0 mass % by cement and with W/C varying from 0.5 up to 0.38. As a whole the results demonstrated a logical decrease of the compression strength and bending strength with an increase of W/C. Especially successful can be approximation of the polynomial dependence of the second degree by (W/C) the compression strength C, judging by the coincidence of the curve C (W/C) and the trend line expressed by the following quadratic equation with coefficients:

$$C - (W/C) = -1601(W/C)^2 + 1245(W/C) - 199.0 (R^2 = 0.998).$$

Bending strength F is approximated by the dependence:

$$F(W/C) = -13.26 (W/C)^2 + 4.452 (W/C) + 4.007 (R^2 = 0.950).$$

Between the bending strength F and the compression strength C there is a correlation, which in the first approximation can also be approximated in the following polynomial dependence:

$$F(C) = 0.001C^2 - 0.052C + 3.381 (R^2 = 0.945).$$

As a whole, the tests of silica sol additives were done on equally easily workable mixes: W/C of the control samples without SiO₂ was equal to W/C in the solutions with silica sol added. However with equal W/C and quantity of the added superplasticizer the slump was lower in the solutions, into which SiO₂ sol was introduced (Table 1), that is, a liquid nanoadditive raised the viscosity and rigidity of the batching.

The curves of gaining compression strength with SiO₂=0.5 mass % are presented in Fig.2. Sol additive accelerates the speed of gaining strength. The relation

Таблица 1. Осадка конуса при разных количествах SiO₂ (В/Ц=0,45)

Table 1. Slump with different quantities of SiO₂. (W/C=0.45)

[SiO ₂], мас.% [SiO ₂], mass %	[СП], мас.% [SP], mass %	Осадка конуса, см Slump, cm
0,0	1,0	8,0–8,5
0,5	1,0	4,5–5,0
0,0	0,5	4,5–5,0
0,25	0,5	2,4–2,6
0,0	0,5	6,0–5,5
0,1	0,5	4,0–5,0
0,0	0,5	4,9–5,0
0,05	0,5	4,0–5,0



в более позднем возрасте к кривой набора прочности образца с добавкой.

В табл.2 для сравнения дано относительное приращение прочности по сравнению с контрольными образцами, имевшими равное В/Ц, в 3- и 28-дневном возрасте для разных количеств добавки SiO_2 . Данные таблицы свидетельствуют о снижении приращения прочности бетона с возрастом. На рис.3 дано относительное приращение прочности при сжатии в зависимости от количества SiO_2 при В/Ц=0,45.

В целом с учетом результатов экспериментов различных исследователей и полученных авторами статьи можно отметить, что удельная поверхность (S/m = от 50 до 500-1000 $\text{м}^2/\text{г}$) наночастиц SiO_2 является решающим фактором повышения механических характеристик бетона. Она способствует активизации гидратации силикатов кальция и образованию гидратов C-S-H, а также изменению наноструктуры геля C-S-H. Применение добавки оправдано возможностью экономии цемента (до 40%), утонением конструкций и более ранними сроками готовности бетонного изделия к использованию.

Добавка нанокремнезема повышает скорость набора прочности, и отношение R_{28}/R_3 становится ниже по сравнению с контрольными образцами без нанодобавки.

В 3-дневном возрасте бетона действие нанодобавки SiO_2 проявляется значительно, начиная с расхода $[\text{SiO}_2]=0,05$ мас.%, и прочность R_3 монотонно увеличивается при увеличении расхода нанодобавки до 0,5 мас.%. В 28-дневном возрасте прочность R_{28} слабо зависит от расхода $[\text{SiO}_2]=0,5-0,1$ мас.% (приращение 10-14% при В/Ц=0,45), при расходе $[\text{SiO}_2]=0,05$ мас.% приращение R_{28} оказывается несущественным.

Таблица 2. Приращение прочности при сжатии в 3-дневном возрасте – ΔR_3 и в 28-дневном – ΔR_{28} при разных количествах добавки нанокремнезема (В/Ц=0,45)

Table 2. Increment of the compression strength in 3-day-old – ΔR_3 and in 28-day-old – ΔR_{28} concretes with different quantities of nanosilica added (W/C=0.45)

$[\text{SiO}_2]$, мас. %	ΔR_3 , %	ΔR_{28} , %
$[\text{SiO}_2]$, mass %	ΔR_3 , %	ΔR_{28} , %
0,5	63,0	13,8
0,25	39,0	10,0
0,1	38,8	13,6
0,05	20,0	0,45

of the compression strength of 28-day-old concrete to the compression strength of a 3-day-old concrete sample without SiO_2 was $R_{28}/R_3=1.92$, and of the sample with this additive $R_{28}/R_3=1.34$. Thus, at later age the curve of gaining compression strength of the sample without the silica additive came nearer to the curve of gaining strength of the sample with the additive.

Table 2 demonstrates a relative increment of strength in comparison with the control samples, which had equal W/C, of 3-day-old and 28-day-old concretes with various quantity of SiO_2 added. The table data testify to lowering of the increment of strength of a concrete with the age growing. Fig.3 demonstrates a relative increment of the compression strength depending on the quantity of SiO_2 with W/C=0.45.

In general with account of the results of the experiments of various researchers obtained by the authors of the article, it is possible to point out, that the specific surface (S/m = from 50 up to 500-1000) of SiO_2 nanoparticles is a decisive factor for improvement of the mechanical characteristics of a concrete, which contributes to activation of the hydration of calcium silicates and formation of C-S-H hydrates and changing of the nanostructure of C-S-H gel. Application of the additive is justified by saving of cement (up to 40 %), thinning of designs and shortening of the readiness time of a concrete product.

Silica additive raises the speed of gaining strength, while the relation R_{28}/R_3 becomes lower in comparison with the control samples without a nanoadditive.

In a 3-day-old concrete the action of SiO_2 nanoadditive becomes quite evident, beginning from consumption of $[\text{SiO}_2]=0.05$ mass %, and the strength R_3 increases monotonously with an increase of consumption of a nanoadditive up to 0.5 mass %. In a 28-day-old concrete strength R_{28} does not depend much on the consumption of $[\text{SiO}_2]=0.5-0.1$ mass % (increment of 10-14 % with W/

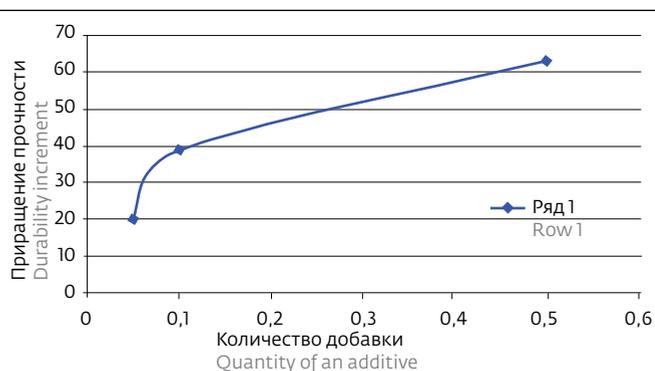


Рис.3. Относительное приращение прочности при сжатии в 3-дневном возрасте при разных количествах добавки SiO_2 . В/Ц=0,45

Fig.3. A relative increment of the compression strength in 3-day-old concrete with different quantities of SiO_2 added. W/C=0.45



Действие нанодобавки сильнее проявляется при низких В/Ц.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M.** How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 1. – American Ceramic Society Bulletin., 2005, №10, p.14–17.
2. **Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M.** How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 2. – American Ceramic Society Bulletin., 2005, №11, p.16–19.
3. **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.
4. **Sanchez F., Sobolev K.** Nanotechnology in concrete – A review. – Construction and Building Materials., 2010, №24, p.2060–2071.
5. **Yang T., Keller B., Magyari E.** AFM investigation of cement paste in humid air at different relative humidities. – J. Phys. D.: Appl. Phys., 2002, p.25–28.
6. **Beaudoin J., Raki L., Alizadeh R.** A ^{29}Si MAS NMR study of modified C–S–H nanostructures. – Cem. Concr. Compos., 2009, v.31, №8, p.585–90.
7. **Jennings H.M.** Refinements to colloid model of C–S–H in cement: CM-II. – Cem. Concr. Res., 2000, v.38, №3, p.275–289.
8. **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.
9. **Faucon P., Delaye J., Virlet J., Jacquinet J., Adenot F.** Study of the structural properties of the C–S–H(I) by molecular dynamics simulation. – Cem. Concr. Res., 1997, v.27, №10, p.1581–1590.
10. **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, v.392, №1, p.242–248.
11. **Li H., Zhang M-H., Ou J-P.** Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement. – Int. J. Fatig., 2007, v.29, №7, p.1292–1301.
12. **Abdoli N., Arefi R., Mollaahmadi E., Abdollahi B.** To study the effect of adding Fe_2O_3 nanoparticles on the morphology properties and microstructure of cement mortar. – Life Science Journal., 2011, v.8, №4, p.550–554.

C=0.45), while with consumption of $[\text{SiO}_2]=0.05$ mass % increment of R_{28} turns out to be insignificant.

Action of a nanoadditive is more evident with low W/C indicators.

LITERATURE

1. **Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M.** How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 1. – American Ceramic Society Bulletin., 2005, №10, p.14–17.
2. **Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M.** How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 2. – American Ceramic Society Bulletin., 2005, №11, p.16–19.
3. **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.
4. **Sanchez F., Sobolev K.** Nanotechnology in concrete – A review. – Construction and Building Materials., 2010, №24, p.2060–2071.
5. **Yang T., Keller B., Magyari E.** AFM investigation of cement paste in humid air at different relative humidities. – J. Phys. D.: Appl. Phys., 2002, p.25–28.
6. **Beaudoin J., Raki L., Alizadeh R.** A ^{29}Si MAS NMR study of modified C–S–H nanostructures. – Cem. Concr. Compos., 2009, v.31, №8, p.585–90.
7. **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.
8. **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.
9. **Faucon P., Delaye J., Virlet J., Jacquinet J., Adenot F.** Study of the structural properties of the C–S–H(I) by molecular dynamics simulation. – Cem. Concr. Res., 1997, v.27, №10, p.1581–1590.
10. **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, v.392, №1, p.242–248.
11. **Li H., Zhang M-H., Ou J-P.** Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement. – Int. J. Fatig., 2007, v.29, №7, p.1292–1301.
12. **Abdoli N., Arefi R., Mollaahmadi E., Abdollahi B.** To study the effect of adding Fe_2O_3 nanoparticles on the morphology properties and microstructure of



13. **Li Z., Wang H., He S., Lu Y., Wang M.** Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. – *Mater. Lett. V.*, 2006, v.60, №3, p.356–359.
14. **Nazari A., Riahi H.** The effects of ZrO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength self compacting concrete. – *Materials Research.*, 2010, v.3, №4, p.1–13.
15. **Nazari A., Riahi H.** Effects of CuO nanoparticles on compressive strength of self-compacting concrete. – *Sadhana.*, June 2011, v.36, Part 3, p.371–391.
16. **Chang T-P, Shih J-Y, Yang K-M, Hsiao T-C.** Material properties of Portland cement paste with nano-montmorillonite. – *J. Mater. Sci.*, 2007, v.42, №17, p.7478–7487.
17. **Lee J., Kriven M.** Synthesis and hydration study of Portland cement components prepared by the organic steric entrapment method. – *Mater. Struct.*, 2005, v.8, №1, p.87–92.
18. **Пономарев А.Н.** Перспективные конструкционные материалы и технологии, создаваемые применением нанодисперсных фуллероидных систем. – *Вопросы материаловедения*, 2001, № 2, с.65.
19. **Строцкий В.Н., Гордеева Е.В., Васькин В.М., Шитиков Е.С., Федоров Е.В.** Исследование физико-механических свойств высокопрочного бетона с добавкой микрокремнезема и ультрадисперсной углеродной добавкой с наночастицами размером 10–50 нанометров. *Научные труды ОАО "ЦНИИС" (Научно-исследовательский институт транспортного строительства).* / Под ред. д.т.н., проф. А.А.Цернанта. – М.: 2008, изд-во ОАО "ЦНИИС", с.33–40.
20. **Тевяшев А.Д., Шитиков Е.С.** О возможности управления свойствами цементобетонных с помощью наномодификаторов. – *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 2009, №4/7(40), с.35–40.
21. Патент № 2256630, РФ. Способ изготовления высокопрочных изделий из бетона с использованием кремнеземсодержащего компонента. / Л.Б.Сватовская, В.Я.Соловьева, П.Г.Комохов, И.В.Степанова, А.М.Сычева. 26.03.2004.
22. Патент № 2331602, РФ. Получение высокопрочного бетона с использованием комплексной добавки. / Н.В.Коробов, Я.Д.Которажук, Д.С.Старчуков. 19.03.2007.
23. **Потапов В.В., Шитиков Е.С., Трутнев Н.С.** Использование золь и порошков кремнезема, полученных из гидротермальных растворов, как нанодобавок в цементы. – *Химическая технология*, 2010, №10, с.14–23.
- cement mortar. – *Life Science Journal.*, 2011, v.8, №4, p.550–554.
13. **Li Z., Wang H., He S., Lu Y., Wang M.** Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. – *Mater. Lett. V.*, 2006, v.60, №3, p.356–359.
14. **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, №4, p.1–13.
15. **Nazari A., Riahi H.** Effects of CuO nanoparticles on compressive strength of self-compacting concrete. – *Sadhana.*, June 2011, v.36, Part 3, p.371–391.
16. **Chang T-P, Shih J-Y, Yang K-M, Hsiao T-C.** Material properties of Portland cement paste with nano-montmorillonite. – *J. Mater. Sci.*, 2007, v.42, №17, p.7478–7487.
17. **Lee J., Kriven M.** Synthesis and hydration study of Portland cement components prepared by the organic steric entrapment method. – *Mater. Struct.*, 2005, v.8, №1, p.87–92.
18. **Ponomarev A.N.** Promising constructional materials and technologies created by application of nanodispersed fulleroid systems. – *Questions of Materials Technology*, 2001, №2, p.65.
19. **Strotsky V.N., Gordeyeva E.V., Vaskin V.M., Shitikov E.S., Feodorov E.V.** Research of physical-mechanical properties of high-strength concrete with addition of microsilica and ultradispersed carbon additive with nanoparticles of 10-50 nanometers in size // *Scientific Works of TSNIIS (Scientific Research Institute of Transport Construction)*, Editor Prof. A.A.Tsernanta, D.Sc. – М.: 2008, TsNIIS Publishing House, p.33–40.
20. **Tevyashev A.D., Shitikov E.S.** Feasibility of control of cement-concretes' properties with the help of nanomodifies. – *East European Journal of Advanced Technologies*, 2009, № 4/7(40), p.35–40.
21. Патент № 2256630, Russian Federation. Method of manufacture of high-strength products from concrete with the use of a silica-containing component. / L.B.Svatovskaya, V.Ya.Solovyeva, P.G.Komokhov, I.V.Stepanova, A.M.Sycheva. 26.03.2004.
22. Патент № 2331602, Russian Federation. Obtaining of high-strength concrete with the use of a complex additive. N.V.Korobov, Ya.D.Kotorazhuk, D.S.Starchukov. 19.03.2007.
23. **Potapov V.V., Shitikov E.S., Trutnev N.S.** Use of silica sols and powders, obtained from hydrothermal solutions, as nanoadditives to cements. – *Chemical Technology*, 2010, №10, p.14–23.

