

УДК 691.26-022.532

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БЕТОНА  
ВВОДОМ НАНОКРЕМНЕЗЕМА 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 испытаний различных видов добавок для бетонов: нанокремнезёма (нанопорошок и золя), полученного на основе гидротермального раствора, и микрокремнезёма. Изучены характеристики добавок: размеры частиц, аморфная структура, концентрация примесей. Выполнены эксперименты по определению прочности бетона (цемент – песок – вода) с добавками нано- и микрокремнезема при сжатии и изгибе. Показана более высокая активность нанокремнезема в форме золя по сравнению с микрокремнеземом. При расходе  $\text{SiO}_2$  0,01–0,1 мас. % относительно расхода цемента добавка в виде золя нанокремнезема давала сходный эффект влияния на прочность бетона, как при расходе  $\text{SiO}_2$  5,0–10,0 мас. % в виде порошка микрокремнезема. Таким образом, применение золя нанокремнезема имеет более высокую эффективность по сравнению с микрокремнеземом, что обеспечивает снижение оптимальной дозировки нанокремнезема до 50 раз, по сравнению с дозировкой микрокремнезема при сопоставимых значениях роста прочности при сжатии и изгибе. Применение золя нанокремнезема предпочтительнее, так как позволит при производстве бетона и сборного железобетона использовать технологический регламент применения модифицирующих добавок в жидком виде. При применении золя нанокремнезема возможны дополнительные эффекты действия: повышение сульфатостойкости, морозостойкости, стойкости к миграции хлоридов и др.

**Ключевые слова:** нанокремнезем, микрокремнезем, золя, нанопорошок, прочность бетона**COMPARATIVE RESULTS OF CONCRETE COMPRESSIVE STRENGTH RISING  
BY ADDITION OF NANOSILICA 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 trials of different concrete's additions are presented in paper: nanosilica (nanopowder and sol), obtaining from hydrothermal solutions, and microsilica. Characteristics of additions were investigated: particles sizes, amorphous structure, impurities concentrations. Experiments on rising concrete's (cement-sand-water) compressive and bending strength by additions of nanosilica and microsilica were carried out. More high activity of nanosilica in form of sol comparably with microsilica was revealed. At the dose  $\text{SiO}_2$  0,01-0,1 mas. % relative cement addition in form of sol gave equal effect on concrete compressive strength rising as microsilica powder at the dose  $\text{SiO}_2$  5,0-10,0 mas. %. Thus, application of nanosilica sol is more effective than microsilica and optimal dose of nanosilica in 50 time less than microsilica under the same values of concrete compressive and bending strength rising. Application of nanosilica sol let used technological regulations of modified additions to concrete and building reinforced concrete in liquid form. In case of nanosilica sol application additional effects of risinf sulfate, freeze resistance and resistance to chlorides migration are possible.

**Keywords:** nanosilica, microsilica, sol, powder, concrete compressive strenght

Диоксид кремния (оксид кремния (IV), кремнезём,  $\text{SiO}_2$ ) – это бесцветные кристаллы, с температурой плавления 1713–1728 °С, обладают высокой твёрдостью и прочностью. В настоящее время кроме природных форм диоксида кремния существует множество синтетических видов. Аморфный (некристаллический) диоксид кремния с высокой удельной поверхностью в природе в чистом виде почти не встречается.

Аморфные кремнеземы, в том числе нанокремнеземы, полученные на основе гидротермальных растворов, находят новые применения в строительной индустрии [1–3].

Представляет интерес применение химически активных наночастиц  $\text{SiO}_2$  с высокой удельной поверхностью [3–5] (несколь-

ко сот квадратных метров на 1 г). Интерес представляет сравнение действие в бетонах нано- и микрокремнезема [6].

Микрокремнезем (микросилика) – это ультрадисперсный материал, состоящий из частиц сферической формы, получаемый в процессе газоочистки технологических печей при производстве кремния и ферросилиция. Основным компонентом материала является диоксид кремния аморфной модификации. Микросилика является важнейшим компонентом при производстве различных марок и видов бетона и бетонных изделий. Микросилика придает бетонным изделиям повышенную прочность, химическую стойкость, повышает плотность структуры бетона, водонепроницаемость, а следовательно, и долговечность бетонных изделий.

Целью данной работы было показать более высокую активность нанокремнезема по сравнению с микрокремнеземом в случае применения их в качестве добавки, повышающей прочность бетона. Высокая активность нанокремнезема объясняется в первую очередь меньшим размером и, соответственно, более высокой удельной поверхностью частиц.

### Материалы и методы исследования

Золи и порошки нанокремнезема получали на основе гидротермального раствора.

Кроме кремнезема в исходном растворе находятся другие компоненты, концентрации которых приведены в табл. 1.

На стадии поликонденсации температуру варируют в пределах от 20 до 90 °С (предварительным охлаждением в теплообменниках), рН – от 9,2 до 4,0 (подкислением раствора). Диапазон значений концентрации кремнезема в исходном растворе  $C_i = 400-800$  мг/кг ( $t - total$ , общее содержание кремнезема, равное сумме концентраций коллоидной фазы и растворенной кремнекислоты). Концентрированные водные золи кремнезема получали из жидкой фазы гидротермальных растворов 3-ступенчатым ультрафильтрационным мембранным концентрированием: на 1-й ступени содержание  $SiO_2$  в золе повышали от 0,05 до 0,3–0,4 мас. %, на 2-й ступени – до 10 мас. %, на 3-й – до 20–30 мас. % и выше.

Ультрафильтрационный мембранный патрон капиллярного типа имел внутренний диаметр капилляров – 0,8 мм, площадь фильтрующей поверхности – 55 м<sup>2</sup>, параметр минимальной отсекаемой массы частиц (mass weight cut off) MWCO = 50 кДа.

Для получения нанопорошков  $SiO_2$  золи сублимировали на установке УВС-2Л, включающей блоки диспергирования, получения криогранул в сосудах Дьюара, вакуумной камеры и десублиматора. Перед сублимацией в вакуумной камере золи кремнезема диспергировали с помощью форсунки, капли отверждали в жидком азоте при температуре 77 К и получали криогранулы. После диспергирования размер капель золя составлял 30–100 мкм, что соответствует размеру сублимированных криогранул на изображениях, полученных сканирующей электронной микроскопией. Вакуумная сублимация проходила при давлениях 0,02–0,05 мм. рт. ст. без фрагментов капельной влаги и слипания частиц. Для ускорения сублимации использовался нагрев: диапазон температур поверхностей нагрева в разных частях вакуумной камеры по мере нагрева в ходе сублимации был от –80 до +25 °С.

Золь, применявшийся в экспериментах с бетонами, получен в технологическом режиме «глубокая вода» при температуре старения гидротермального раствора 70 °С. Продолжительность старения, в ходе которого проходили поликонденсация ортокремниевой кислоты и рост частиц  $SiO_2$ , составляла 10–24 ч.

Определение распределения частиц порошков кремнезема по размерам производилось на приборе Analysette 22. Для качественного и количественного анализа размеров частиц менее 0,3 мкм в золях кремнезема было проведено исследование образцов на приборе ZetaPlus.

Для оценки степени кристалличности проб порошков нанокремнезема и микрокремнезема проводили качественный и количественный рентгенофазовый анализ с регистрацией дифрактограмм на дифрактометре ARL X'tra (Швейцария).

Исследование структуры образцов и определение их химического состава производилось на сканирующем микроскопе Quanta 200 с приставкой для элементного анализа Apollo 40.

Изготовление образцов и определение прочности при сжатии и при изгибе экспериментальных образцов мелкозернистого бетона проводили в соответствии с ГОСТ 31357-2007 в возрасте 28 сут.

Для изготовления образцов использовались:

- смеситель по ГОСТ 31356-2007 для приготовления мелкозернистого бетона;
- ультразвуковая мешалка Sonics Vibra Cell для приготовления водных суспензий нанокремнезема и микрокремнезема;
- формы для изготовления образцов-балочек из мелкозернистого бетона размерами 40x40x160 мм.

Приготовление смеси производилось по ГОСТ 31356-2007. Смесь готовили в смесителе в следующей последовательности:

- перемешивание в течение 120 с;
- остановка смесителя для снятия налипшей на стенки смесителя смеси в течение 90 с;
- перемешивание в течение 60 с.

Непосредственно перед изготовлением образцов внутреннюю поверхность стенок форм и поддона смазывали слегка машинным маслом.

Полученной смесью форма заполняется приблизительно на 50 %, после чего производится штыковка. Затем форма заполняется полностью и смесь снова штыкуется.

Затем форма помещается на встряхивающий столик, на котором производится 30 встряхиваний для уплотнения полученной смеси.

Количество экспериментальных образцов 3 для каждой экспериментальной рецептуры, табл. 2, а–в.

При проведении эксперимента принимали следующие дозировки порошка нанокремнезема (значения указаны в % от расхода цемента): 0,001; 0,01; 0,1; 1; 5; 10.

Порошок нанокремнезема при дозировках 0,001 %, 0,01 %, 0,1 %, 1 %, вводили в виде водной суспензии. Для приготовления суспензии использовали ультразвуковую мешалку Sonics Vibra Cell. Режим смешивания подбирали, исходя из обеспечения однородности и стабильности суспензии.

При дозировках 5 %, 10 % порошок нанокремнезема вводили в сухую смесь с последующим перемешиванием в лопастном смесителе.

**Таблица 1**

Концентрация основных компонентов исходного гидротермального раствора, рН = 9,2

Компонент	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+,3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	282	48,1	1,5	2,8	4,7	<0,1	<0,1	251,8	220,9	45,2	61,8	91,8	780

Таблица 2 а

Экспериментальная рецептура контрольного состава мелкозернистого бетона

Компонент	Дозировка, %
Портландцемент ПЦ М500ДО Н (ОАО «Вольскцемент»)	25
Песок ПБ 150-1 (ЗАО «Сибелко Рус»)	75
Вода	20

Таблица 2 б

Экспериментальный состав мелкозернистого бетона с нанокремнеземом

Компонент	Дозировка, %
Портландцемент ПЦ М500ДО Н (ОАО «Вольскцемент»)	25
Песок ПБ 150-1 (ЗАО «Сибелко Рус»)	75
Нанокремнезем (ООО «НПФ Наносилика»)	0–2,5
Вода	20

Таблица 2 в

Экспериментальный состав мелкозернистого бетона с микрокремнеземом

Компонент	Дозировка, %
Портландцемент ПЦ М500ДО Н (ОАО «Вольскцемент»)	25
Песок ПБ 150-1 (ЗАО «Сибелко Рус»)	75
Микрокремнезем (компания «ELKEM»)	0–2,5
Вода	20

Дозировки микрокремнезёма (производство фирмы Perkin Elmer) были приняты следующими (значения указаны в % от расхода цемента): 0,1; 1; 3; 5; 8; 10. Микрокремнезем при дозировках 0,1 %, 1 %, вводили в виде водной суспензии. Для приготовления суспензии использовали ультразвуковую мешалку Sonics Vibra Cell. Режим смешения аналогичен режиму приготовления порошка нанокремнезёма.

При дозировках 3, 5, 8, 10% микрокремнезем вводили в сухую смесь с последующим перемешиванием в лопастном смесителе.

При проведении эксперимента приняты следующие дозировки золя нанокремнезема (значения указаны в % от расхода цемента в пересчете на сухое вещество  $\text{SiO}_2$ ): 0,01; 0,1. При этом учитывали плотность образца золя – 1160 г/дм<sup>3</sup>, и содержание  $\text{SiO}_2$  в золе – 260 г/дм<sup>3</sup>. Золь нанокремнезема вводили с водой затворения, вычитая при этом из объема воды затворения соответствующий объем золя.

Испытание по определению прочности образцов при сжатии и растяжении проводили на универсальном сервогидравлическом устройстве Controls Advantest 9. Устройство представляет собой сервогидравлическую систему для статических и низкочастотных динамических испытаний строительных материалов и предназначено для традиционных испытаний, таких как определение прочности на сжатие и растяжение при изгибе образцов бетона, цемента, строительного раствора и т.п., циклических испытаний по определению модуля упругости (E), а также для расширенных испытаний по определению механических свойств материалов. Controls Advantest 9 состоит из компьютеризированного пульта управления для управления работой рам, а также 4 различных гидравлических рам.

Для каждой партии экспериментальных образцов произведены испытания 3 образцов на изгиб, полу-

ченные после испытания на изгиб шесть половинок балочек испытывались на сжатие. В соответствии с ГОСТ 310.4-81 значения прочности на растяжение при изгибе вычислены как среднее арифметическое значений двух наибольших результатов испытания трех образцов, значения прочности на сжатие вычислены как среднее арифметическое значение четырех наибольших результатов испытания 6 образцов.

### Результаты исследования и их обсуждение

Гистограмма распределения частиц  $\text{SiO}_2$  по размерам в золе показала, что для образца золя минимальный размер частиц составил 44,7 нм. Среднее значение диаметра частиц 88,6 нм, на частицы с диаметрами 44,7–100 нм приходится 60–65 % всей массы кремнезема (прибор Zeta-Sizer).

Из гистограммы распределения частиц по размерам следует, что для образца микрокремнезема минимальный размер частиц составил 114,2 нм. Среднее значение диаметра частиц 261,12 нм.

Для образца нанокремнезёма максимальный размер агломератов частиц составил 120 мкм. Из гистограммы распределения частиц по размерам следует, что основная масса частиц представлена фракцией с размерами 20–50 мкм. Для образца микрокремнезёма максимальный размер частиц – 20 мкм. Из гистограммы распределения частиц по размерам следует, что основная масса частиц представлена фракцией с размерами 2–10 мкм (прибор Analysette 22).

Количество стеклофазы, обнаруженной в порошке нанокремнезема, было на уровне 1,3 мас. % (сульфид кальция CaS), в порошке микрокремнезема – 3,2 мас. % ( $\alpha$ -кварца SiO<sub>2</sub> гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (дифрактометр ARL X'tra).

Электронномикроскопический 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 SiO<sub>2</sub> в нанокремнеземе составляет 94,59%, наличие примесей в виде соединений, содержащих Na, Al, Si, S, Cl, Ca, не превышает 6%.

Результаты электронномикроскопического анализа микрокремнезема показали 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<sub>2</sub> в микрокремнеземе составляет 84,12%, наличие примесей в виде соединений, содержащих Na, Mg, Al, K, S, Cl, Ca, Fe, Zn, до 16% (сканирующий микроскоп Quanta 200).

Испытание по определению прочности образцов при сжатии и растяжении проводили на универсальном сервогидравлическом устройстве Controls Advantest 9.

Результаты испытаний образцов с добавлением порошка нанокремнезема приведены в табл. 3. При дозировках от 0,01% до 1% наблюдается рост прочности на сжатие и на растяжение при изгибе, при дозировках

выше 1% наблюдается снижение прочностных показателей.

Результаты испытаний образцов с добавлением микрокремнезема приведены в табл. 4. При дозировках от 0,1% до 5% наблюдается рост прочности на растяжение при изгибе, при дозировках выше 5% наблюдается снижение данного показателя. Рост прочности на сжатие по сравнению с контрольным образцом наблюдается с дозировки 0,1% и до 6% носит монотонный характер при дозировке микрокремнезема от 7% до 10% отмечается рост показателя прочности на сжатие.

Результаты испытаний образцов с добавлением золя нанокремнезема приведены в табл. 5. При дозировках от 0,01% до 0,1% золь нанокремнезема наблюдается рост прочности при сжатии и изгибе.

### Выводы

1. Применение в мелкозернистых бетонах золя нанокремнезема превышает эффективность микрокремнезема, что обеспечивает снижение оптимальной дозировки нанокремнезема до 50 раз, по сравнению с оптимальной дозировкой микрокремнезема при сопоставимых значениях роста прочности при сжатии и изгибе.

2. Применение золя нанокремнезема предпочтительнее, так как позволит при производстве товарного бетона и сборного железобетона использовать типовой технологический регламент применения модифицирующих добавок в жидком виде.

Таблица 3

Результаты испытания образцов с добавлением нанокремнезема

Образец	Контрольный	Нанокремнезем					
		0,001	0,01	0,1	1	5	10
% добавки	0	0,001	0,01	0,1	1	5	10
Прочность на растяжение при изгибе, МПа	2,69	2,67	2,88	2,94	3,01	2,95	2,78
Прочность на сжатие, МПа	12,53	12,29	12,61	13,08	13,45	12,81	11,97

Таблица 4

Результаты испытания образцов с добавлением микрокремнезема

Образец	Контрольный	Микрокремнезем					
		0,1	1	3	5	8	10
% добавки	0	0,1	1	3	5	8	10
Прочность на растяжение при изгибе, МПа	2,69	2,97	3,13	3,25	3,27	3,12	3,02
Прочность на сжатие, МПа	12,53	14,30	14,23	13,76	14,01	15,45	16,41

Таблица 5

Результаты испытания образцов с добавлением золя нанокремнезема

Образец	Контрольный	Золь нанокремнезема	
		0,01	0,1
% добавки	0	0,01	0,1
Прочность на растяжении при изгибе, МПа	2,69	3,23	2,93
Прочность при сжатии, МПа	12,53	14,38	15,27

3. При применении золя нанокремнезема наряду с увеличением прочностных показателей возможны дополнительные эффекты действия (повышение сульфатостойкости, морозостойкости, стойкости к миграции хлоридов и т.д.) для определения величин данных следует провести дополнительные исследования.

4. Для повышения эффективности применения нанокремнезема в виде порошка следует исключить агломерацию частиц нанокремнезема при его производстве, что может быть достигнуто путем оптимизации или изменения технологического режима вакуумной сублимации и технологии ввода нанокремнезема в бетонную смесь.

### Список литературы

1. Лесовик В.С., Потапов В.В., Алфимова Н.И. Повышение эффективности вяжущих за счет использования наномодификаторов // Строительные материалы. 2011. № 6. С. 12–18.
2. Потапов В.В., Туманов А.В., Закуражнов М.С. и др. Повышение прочности бетона за счет ввода наночастиц SiO<sub>2</sub> // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 4. С. 611–617.
3. Sobolev K., Ferrada Gutierrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World. American Ceramic Society Bulletin. 2005. № 10. P. 14–19.
4. Рыжонков Д.И. Наноматериалы. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 365 с.
5. Минько Н.И., Строкова В.В., Жерновский И.В., Нарцев В.М. Методы получения и свойства нанообъектов. Белгород: Изд-во Флинта, 2009. 168 с.
6. Сергеев Г.Б. Нанохимия: учеб. пособие. 3-е изд. М.: Книжный дом Университет (КДУ), 2009. 336 с.