

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЙ РЕАКЦИОННО-ПОРШКОВЫЙ БЕТОН

**Шишкина А.А., к.т.н., доц., Шишкин А.А., д.т.н., проф.,
Мирський В.В.**

Криворожский национальный университет, Украина

Применение наноматериалов в ряде отраслей промышленности и медицины, позволяет рассчитывать на их успешное использование и в строительной индустрии [1–4].

На основе результатов проведенных исследований определены современные представления о кинетике образования и структуре геля гидратов силиката кальция - C-S-H, который является наноматериалом и формирует основные свойства бетона, в первую очередь прочностные. На уровне от 5 до 100 нм в геле C-S-H обнаружены дискообразные трехмерные структуры с размерами 60x30x5 нм (5 нм толщина, длинная ось порядка 60 нм), т.е. C-S-H-наночастицы. При гидратации их количество увеличивается, и частицы агрегируют.

С учетом этого обстоятельства в настоящее время 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 очевидно необходимы:

- гомогенное распределение наночастиц по объему бетона;
- снижение себестоимости нанодобавок;
- оптимизация методов их введения.

Наночастицы могут действовать как центры, ускоряющие реакции гидратации, а также как наполнители, повышая плотность бетона и уменьшая его пористость.

Большинство известных работ по применению наночастиц для улучшения характеристик бетона относится к SiO₂ [10] и TiO₂ [11]. Проводились незначительные исследования по использованию наночастиц Fe₂O₃ [12], Al₂O₃ [13], ZrO₂ [14], CuO [15] и монтмориллонита [16]. В работе [17] рассмотрено получение наночастиц цемента и применение наносвязующего.

Установлено, что наночастицы SiO₂ способны повышать прочность бетона, водонепроницаемость, иммобилизацию ионов кальция, продлевать срок его эксплуатации [1,2,4]. Они также ускоряют гидратацию

трехкальциевых силикатов, причем нанокремнезем более активен при увеличении прочности бетона, чем микрокремнезем.

Существует ряд исследовательских работ по применению различных наночастиц и комплексных нанодобавок для повышения технологических характеристик бетона [18–23].

Установлено, что введение микрокремнезема без пластификаторов практически не приводит к положительному эффекту [3], поэтому его введение в состав портландцементных композиций обычно осуществляется в комбинации с диспергирующими пластификаторами [3,4], которые предотвращают агрегацию его частиц. Так было установлено, что при использовании суперпластификатора Gaia, содержащего наночастицы SiO₂ размером 3–150 нм, пластифицирующего агента Megarol и В/Ц=0,25 достигается трехкратное повышение прочности бетона при сжатии в 1-дневном возрасте и двухкратное для 28-дневного бетона [1, 2].

В связи с тем, что получение нанокремнезема в настоящее время представляет значительные трудности с технической точки зрения, это приводит к значительным затратам и, как следствие, высокой его стоимости. Микрокремнезем более доступен, однако его промышленные запасы недостаточны, а влияние на свойства бетона ниже по сравнению с наночастицами.

Как известно, глина относится к слоистым силикатам, размеры частиц которых позволяют отнести их к наночастицам. В связи с этим были осуществлены попытки применения глин в качестве добавок в бетон. При этом применялись механическая [24] или химическая (обработкой ионами кальция) [25] активация глин. В дальнейшем было предложено вводить глины в бетон также как и нанокремнезем одновременно с пластификаторами [26,27].

В настоящей работе изложены результаты применения наночастиц глины в качестве компонента пористого бетона.

Учитывая результаты известных исследований, приведенные выше, было предложено проводить механохимическую активацию глин, производя механическую ее активацию в присутствии химических реагентов разрушающих связи между слоями глинистых минералов. Для фиксации полученных наночастиц глины и предотвращения их агрегации, после механохимической активации глин они обрабатывались поверхностно-активными веществами. В данном случае, используя механическое разрушение силикатов, приводящее к уменьшению размеров частиц глины с аморфизацией их поверхности, в процессе химической активации происходит расслоение частиц глины. В результате получен устойчивый золь наночастиц алюмосиликатов.

Проведенные исследования показали, что полученный золев наночастиц глинистых минералов позволяет повысить прочность бетонов на 50-70%. При этом эффективность использования данного золя на 10-20% выше эффекта от использования микрокремнезема в тех же условиях.

Анализ результатов исследований показал, что введение полученного золя наночастиц глинистых минералов в состав пенобетона, позволяет повысить прочность последнего на 35-230%, а морозостойкость на 40-100% при пониженной плотности относительно контрольных составов, которые не содержат глинистых наночастиц. Установлено влияние водоцементного отношения (В/Ц) на прочность бетона в соответствии с зависимостью:

$$R_{28}=120,81 \cdot e^{-3,0881(B/C)} (R^2=0,97).$$

Вывод. Использование же для получения пенобетона мелкого песка с размером частиц до 0,63 мм (что позволяет отнести такие бетоны к реакционно-порошковым бетонам) в сочетании с золом глинистых минералов позволяет уменьшить размер пор в бетоне.

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

Summary

The analysis of opportunities and research applications of nanomaterials in the preparation of reactive powder concrete. In particular, the possibility of application of clay nanoparticles to increase the strength of porous concrete.

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 29Si 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., Adenet 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 nanosilica 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 Fe₂O₃ nanoparticles on the morphology properties and microstructure of 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.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. 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 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 цементобетон 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 золы и порошков кремнезема, полученных из гидротермальных растворов, как нанодобавок в цементы. – Химическая технология, 2010, №10, с.14–23.

24. Пат. 2045341 Российская Федерация, МПК⁷ С 04В 38/10. Пеноглинобетон. / Киселев А.Ю.; Адлер В.; заявитель и патентообладатель - Общество с ограниченной ответственностью Российско-германское совместное предприятие «Адлер-Приват Дeал». – № 96108990/03; заявл. 1996.05.06; опубл. 1997.12.10.

25. Андреева А. В. Влияние модифицированных минеральных добавок на прочностные свойства мелкозернистого бетона / А.В. Андреева, Н.Н. Давыдова, О.Н. Буренина. - Научный журнал КубГАУ, №97(03), 2014. С. 1-10.

26. Пат. 2145586 Российская Федерация, МПК⁷ С 04В 38/10. Теплоизоляционный бетон. / Сватовская Л.Б.; Соловьева В.Я.; Чернаков В.А.; Латугова М.Н.; Сычева А.М.; Овчинникова В.П.; заявитель - Соловьева В.Я.; и патентообладатель Сватовская Л.Б.; Соловьева В.Я.; Чернаков В.А.; Латугова М.Н.; Сычева А.М.; Овчинникова В.П. – № 99103612/03; заявл. 02.03.1999; опубл. 20.02.2000.

27. Пат. 2187888 Российская Федерация, МПК⁷ С 04В 38/10. Теплоизоляционный бетон. / Громов Ю.Е.; Прозоров Е.А.; заявитель и патентообладатель - Закрытое акционерное общество «Центральный научно-исследовательский и проектно-экспериментальный институт организации, механизации и технической помощи строительству». – № 2003111193/03; заявл. 21.04.2003; опубл. 20.08.2004.