

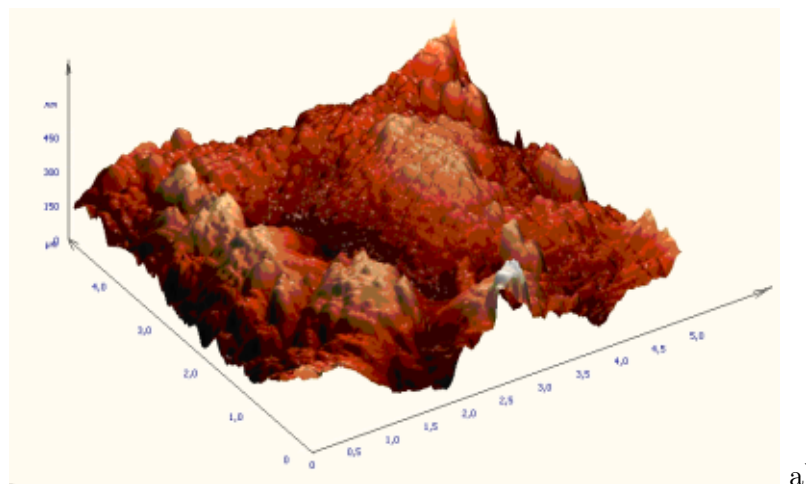
Ш.А. Джумагелдиева  
Структурообразование цементных композитов на основе нанодисперсного кремнезема

( *Казахский национально-технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан* )

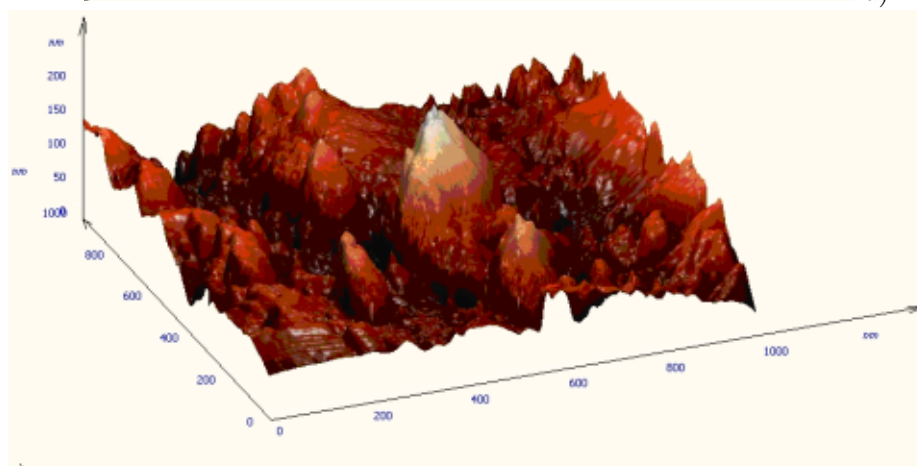
Статья посвящена изучению состава и структуры цементного композита на основе портландцемента с использованием нанодисперсного кремнезема в качестве заполнителя.

Одним из наиболее перспективных и эффективных направлений в индустрии строительных материалов является широкое использование различных органических и неорганических соединений в качестве специальных добавок к бетону. Такие добавки, вводимые в незначительных количествах - десятых и сотых долей процента по отношению к массе цемента - и называются модификаторами бетонной смеси. Они существенно влияют на химические процессы твердения бетона, обеспечивают улучшение его механических и физико-технических свойств, в том числе плотности, водонепроницаемости, морозостойкости, коррозионной стойкости и др.

Разновидностью способа синтеза химически модифицированных материалов, в том числе и наноматериалов, является золь-гель метод. Начальная стадия золь-гель процесса основывается на реакциях гидролиза и поликонденсации, которые приводят к образованию коллоидного раствора - золя с частицами гидроксидов, имеющих размер не больше нескольких десятков нм. Увеличение объемной концентрации дисперсной фазы или иное изменение внешних условий (рН, замена растворителя) приводят к интенсивному образованию контактов между частицами и образованию монолитного геля, в котором молекулы растворителя заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами гидроксидов [1].



а)



б)

Рисунок 1. Морфологическая структура образцов: а) без содержания золи кремнезема; б) содержание золи кремнезема 1%

Золь-гель метод по сравнению с традиционной схемой синтеза веществ обладает упрощенной технологической схемой синтеза и позволяет достичь снижения энергозатрат. В результате применения этого метода получаются продукты, которые характеризуются: монофазной кристаллической структурой, обладающей высокой степенью совершенства; строго стехиометрическим составом; отсутствием посторонних фаз [2].

Идея структуры золи как добавки в бетон для создания упрочняющего дополнительного структурного элемента в цементной смеси была использована в нашем исследовании для решения задачи оптимизации составов и структуры цементного композита на основе местного природного и техногенного сырья. Наночастица оксида кремния как дополнительный структурный элемент в результате реакции с гидроксидом кальция переходит в гидросиликат кальция и способствует существенному (до 30%) сокращению количества пор от размера 1 нм и выше, вследствие заполнения пор частицами золя и продуктами его взаимодействия. Кроме того, известно, что добавки системы золь-гели препятствуют возникновению внутреннего напряжения в твердеющей системе из-за наноразмерных частиц, характеризующих высокой поверхностной энергией фрактальной поверхности [3].

Таким образом, структурообразование цементного композита с нанодисперсными частицами кремнезема основывается на принципе взаимодействия наночастиц оксида кремния в жидкодисперсионной среде (золи), добавляемой к цементной смеси с образованием гели, которая обладает свойствами твердых тел. Природа межчастичного взаимодействия обуславливается химией молекул, образуемыми центрами кристаллизации, скорость роста которых определяет морфологию поверхности. Высокая дисперсность золи кремнезема придает ему свойства ультрадисперсного наполнителя, заполняющего пространство между зернами цемента и частицами наполнителя. Исходным сырьем для получения  $H_2O$ . Кремниевые кислоты склонны к поликонденсации с образованием силоксановых связей ( $= Si-O-Si =$ ) и таким образом к появлению коллоидных частиц размерами порядка 1 нм. Этот процесс регулируется рН среды.

Известно несколько способов получения кремнезоля: растворение кремнезема в воде при высоких температурах и давлениях; электролиз растворов силиката натрия; гидролиз раствора четыреххлористого кремния;  $SiCl_4 + 2 H_2O \rightarrow SiO_2 + 4 HCl$ ; обработка силиката натрия газообразным фтором; диспергация суспензий силикагеля; разложение этилсиликата  $(C_2H_5O)_4Si$  и т. п. [3].

Наиболее простым и экономически выгодным способом является ионообменный способ. Разбавленный водный раствор жидкого стекла ( $Na_2O - SiO_2$ ) пропускают через катионный фильтр (смола марки КУ-2). В результате обмена катионов натрия в жидком стекле на катион водорода из катионита получается поликонденсированная смесь кремниевых кислот  $x SiO_2 - г/20$ , которая выпаривается до нужной концентрации по  $SiO_2$ . Условиями выпарки регулируют в определенных пределах и размер коллоидных частиц кремнезоля. Характеристика коллоидного кремнезема: концентрация  $SiO_2$  200-350 г/л (20-35%); рН среды 10-10,2. Устойчивость против коагуляции за год хранения осадок 10%. Кремнезоль нельзя охлаждать до температуры ниже  $0^\circ C$  [2].

Под данным электронной микроскопии [1], установлено, что "мокрый"гель состоит из агрегированных первичных частиц, диаметр которых зависит от величины рН осаждения золя. При величине рН осаждения от 1 до 2 диаметр частиц составляет примерно 2-3 нм, при  $pH > 3$  он увеличивается до 5-8 нм. Для того чтобы понять процессы кристаллизации модифицированного бетона, протекающих с образованием фрактальных структур, были проведены исследования с использованием атомно-силового микроскопа марки Зил Интегра Терма.

Следует отметить, что фракталы выступают характерными признаками нанотехнологии высокопрочных бетонов и других композиционных материалов. Фрактальность поверхности определяет физические процессы, протекающие на подложках дисперсий, и является удобной моделью для описания твердеющих нерегулярных структур. Существует т.н. фрактальная

размерность  $D$ , показывающая степень плотности (упаковки) твердых дисперсий из общего числа  $N$  с учетом фрактальной геометрии каждой частицы  $dч$ . В работе [3] приводятся значения рассчитанных фракталов  $D$  для микрокремнезема с  $dч = 4\text{нм}$  и  $dч = 6\text{нм}$ , составляющих, соответственно, 2,96 и 2,71-2,82. Интересно, что для непористого кремнезема характерна геометрически однородная поверхность.

В нашем исследовании в качестве образцов готовили жидкофазные объекты идентичного состава с учетом требований пробоподготовки установки. В результате были получены следующие изображения структур образцов.

При изучении полученных образцов обнаруживаются игольчатые кристаллы более или менее хорошо закристаллизованного портландита, образованного в ходе гидратации и структурообразования, обусловленного наличием нанодисперсного кремнезема. При этом образцы без содержания золя кремнезема характеризовались более выраженной неоднородностью поверхностей: расстояние между вершинами кристаллов составляло около  $2\mu$ . Это хорошо согласуется с результатами исследования, проведенного авторами работы [3]. Образец с содержанием 1% золя кремнезема обладает более ровной поверхностью с небольшой шероховатостью: расстояние между вершинами гораздо меньше (около 100 нм). Отсюда, можно говорить об улучшении морфологии цементного образца при 1% содержании золя кремнезема, что объясняется снижением пористости структуры.

Влияние содержания золя кремнезема на прочностные характеристики, сроки схватывания и водопоглощение цементного композита в пределах изучаемых концентраций оценивалось следующим образом.

Проводились опыты с использованием портландцемента ПЦ-400, щебня фракций 0-3 мкм (местное сырье), песок для строительных работ и золь кремнезема в концентрациях 0%, 1%, 1,5%, 2%, 4%. Твердение бетона осуществлялось в нормальных условиях при  $t = 20 \pm 20\text{C}$ . Испытания проводились по стандартным методикам и для каждого испытания изготавливались стандартные образцы. Результаты проведенных испытаний приведены в таблице - 1 и на рисунках 2, 3.

Из таблицы 1 видно, что увеличение концентрации золя кремнезема влияет на времена схватывания цементного композита, сокращая его в 1,5-2 раза.

**Таблица 1- Сроки схватывания цементного композита**

№	Количество золя кремнезема, %	Водоцементное отношение, %	Сроки схватывания цементного композита, мин		
			начало	конец	общее время
1	0,0	44	213	546	333
2	1,0	44	220	519	299
3	1,5	44	177	336	159
4	2,0	44	175	306	131
5	4,0	44	159	293	134

Согласно результатам, представленным на рисунке 2, оптимальным составом цементного композита является образец с содержанием 1% золя кремнезема. Наночастицы кремнезема в составе цементной смеси усиливают прочностные характеристики. При указанном составе получены наилучшие прочностные характеристики образцов, явно превосходящие все другие исследованные составы, в том числе и образец без добавления золя кремнезема.

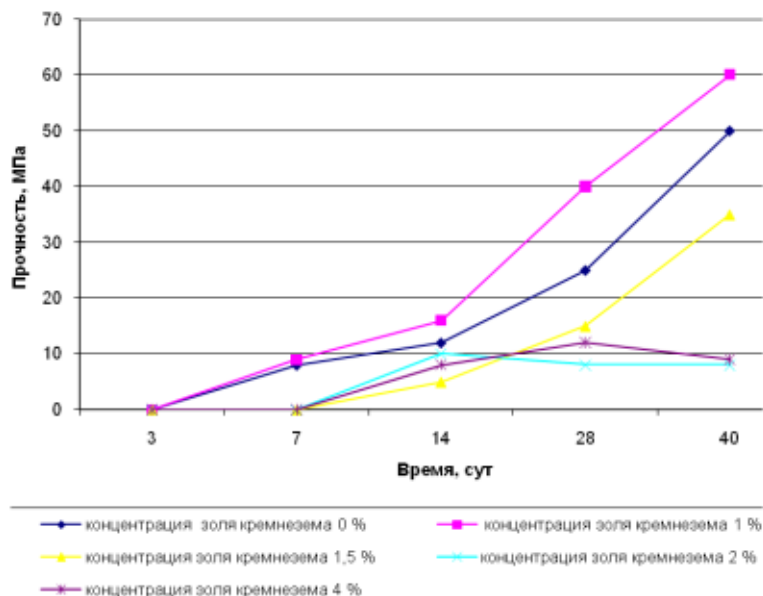


Рисунок 2. - Кривые зависимости прочности от концентрации золя кремнезема

С учетом того, что бетоны часто используются в агрессивных средах, были проведены исследования в дистиллированной и морской воде. В результате было определено положительное влияние золя кремнезема на коэффициент водопоглощения, значение которого снизилось в 1,5 раза для исследуемых образцов (рис. 3).

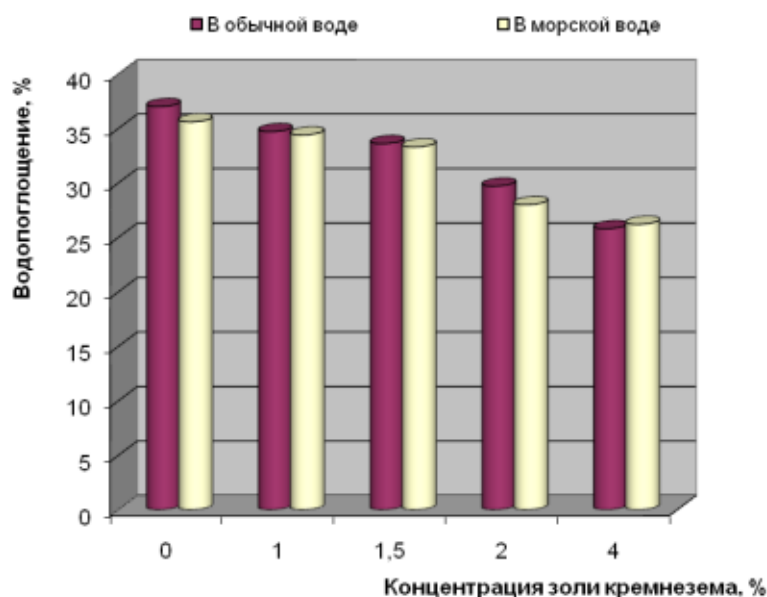


Рисунок 3. - Водопоглощение образцов

Таким образом, применение золь-гель метода при получении цементного композита в изученных пределах концентрации золя кремнезема, представляет собой эффективный путь к получению более плотных и прочных материалов. Эффективность применения данного метода определяется химическим составом и дисперсностью золя кремнезема. Оптимальным составом цементного композита является смесь с содержанием 1% золя кремнезема, так как при этом составе получены наилучшие прочностные характеристики образцов, явно превосходящие все другие исследованные составы (0%, 1%, 1,5%, 2%, 4%). Увеличение концентрации золя