

УДК 691.17

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЙ БЕТОН

*Акад. НАН Беларуси, докт. техн. наук, проф. ХРУСТАЛЕВ Б. М.¹⁾,
докт. хим. наук, проф. ЯГЛОВ В. Н.¹⁾, доктора техн. наук, профессора КОВАЛЕВ Я. Н.¹⁾, РОМАНИУК В. Н.¹⁾,
кандидаты техн. наук, доценты БУРАК Г. А.¹⁾, МЕЖЕНЦЕВ А. А.¹⁾, инж. ГУРИНЕНКО Н. С.¹⁾*

¹⁾Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь)

E-mail: rvn_bntu@mail.ru

Одним из важнейших направлений в строительном материаловедении является разработка бетона нового поколения – сверхплотного и высокопрочного, ультрапористого, высокотеплоэффективного, особо коррозионно-стойкого и др. Выбор такого направления обусловлен экстремальными эксплуатационными воздействиями на бетон, а именно: постоянно возрастающей на него нагрузкой и разнообразной динамикой таких нагрузок; необходимостью эксплуатации бетонных изделий в широком температурном диапазоне и при подверженности различным химико-физическим воздействиям. Бетон нового поколения представляет собой высокотехнологичные смеси с добавками, приобретает и сохраняет требуемые свойства при твердении и службе в любых эксплуатационных условиях. Отличительной особенностью бетона нового поколения является многокомпонентность, что подразумевает использование разнообразных минеральных дисперсных компонентов, двух- и трехфракционного мелкого и крупного заполнителей, комплексных химических добавок, комбинаций полимерной и стальной арматуры. Проектный уровень прочности и эксплуатационных свойств бетона нового поколения достигается качественным подбором состава, выбором технологии изготовления, уходом за бетоном, доведением качества бетонных изделий до требуемого уровня технического состояния на стадии эксплуатации. Вместе с тем, для получения высокотехнологичного бетона необходимо направленное формирование его структуры. Наряду с традиционными способами регулирования структуры бетона нового поколения перспективной также является его модификация наноразмерными частицами кремнезема, при введении которых в минеральную матрицу вяжущего происходит ее структурирование. В результате получают наномодифицированные материалы с совершенно новыми свойствами. Основная проблема создания наномодифицированных бетонов – равномерное распределение наноматериала в объеме цементной матрицы, что особенно важно в случаях добавления модификатора в микроколичестве. Для решения этой проблемы необходима дополнительная среда, образующая в композите непрерывную фазу. Эту функцию может выполнять жидкая или дисперсная фаза.

Ключевые слова: наномодифицированный бетон, нанодисперсный кремнезем, плотность бетона.

Табл. 8. Библиогр.: 10 назв.

NANOMODIFIED CONCRETE

*KHROUSTALEV B. M.¹⁾, YAGLOV V. N.¹⁾, KOVALEV Ya. N.¹⁾, ROMANIUK V. N.¹⁾,
BURAK G. A.¹⁾, MEZHENTSEV A. A.¹⁾, GURINENKO N. S.¹⁾*

¹⁾Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus)

One of the main directions in construction material science is the development of next generation concrete that is ultra-dense, high-strength, ultra-porous, high heat efficient, extra corrosion-resistant. Selection of such direction is caused by extreme operational impacts on the concrete, namely: continuously increasing load on the concrete and various dynamics of such loads; the necessity in operation of concrete products in a wide temperature range and their exposure to various chemical and physical effects. The next generation concrete represents high-tech concrete mixtures with additives that takes on and retain the required properties when hardening and being used under any operational conditions. A differential characteristic of the next generation concrete is its complexity that presumes usage of various mineral dispersed components, two- and three fractional fine and coarse aggregates, complex chemical additives, combinations of polymer and iron reinforcement. Design strength and performance properties level of the next generation concrete is achieved by high-quality selection of the composition, proper selection of manufacturing techniques, concrete curing, bringing the quality of concrete items to the required level of technical condition during the operational phase. However, directed formation of its structure is necessary in order to obtain high-tech concrete. Along with the traditional methods for regulation of the next generation concrete structure, modification of concrete while using silica nanoparticles is also considered as a perspective one because the concrete patterning occurs due to introduction of a binder in a mineral matrix. Due to this it is possible to obtain nano-modified materials with completely new properties. The main problem with the creation of nano-modified concrete is a uniform distribution of nano-

materials in the volume of the cement matrix which is particularly important in the cases of adding a modifier in micro-quantities. An additional environment is required in order to solve this problem and the environment will form a continuous phase in the composite. This function can be performed by liquid or dispersed phase.

Keywords: nano-modified concrete, nano-disperse silica, concrete density.

Tab. 8. Ref.: 10 titles.

В настоящее время существует несколько способов введения и равномерного распределения наноматериала:

- использование слабых растворов или суспензий для обработки поверхности объектов перед нанесением защитных пленочных покрытий;
- приготовление водной суспензии в гидродинамическом ультразвуковом диспергаторе и смешивание с основным материалом связующего с использованием стандартного оборудования;
- обработка поверхности высокодисперсного наполнителя перед его введением в композиционный материал;
- введение наноструктурированной добавки в бетонную смесь при совместном перемешивании [1–7].

В статье представлены результаты исследования влияния добавок нанодисперсного крем-

незема в виде порошка и золя на свойства цемента и бетона. Установлено, что добавка ультрадисперсного кремнезема повышает плотность, морозостойкость и прочностные показатели цемента и бетона для дорожного строительства. Использованы следующие сырьевые материалы:

- цементы заводов Беларуси, характеристики которых приведены в табл. 1;
- ультрадисперсный порошок SiO_2 , свойства которого представлены в табл. 2;
- золь SiO_2 («Ковелос 20») (табл. 3);
- щебень фракции 5–10 мм из гранитных отсевов месторождения «Микашевичи» Республики Беларусь;
- песок, данные по которому представлены в табл. 4;
- суперпластификатор С-3.

Таблица 1

Характеристики цемента заводов Беларуси

Завод-изготовитель	Марка цемента	Активность цемента, МПа	Группа эффективности при пропаривании	Минералогический состав, %				Предел прочности на сжатие $K_{нт}$, МПа	Срок схватывания, мин	
				C_3S	C_3A	C_2S	$\text{C}_4\text{AГ}$		Начало	Конец
1. ОАО «Красносельскостройматериалы»	ПЦ500-Д0	50,0	I	55	4,7	20	15	0,263	210	310
2. ОАО «Кричевцементношифер»	ПЦ500-Д0	48,6	I	54	5,0	21	16	0,280	183	255
3. ОАО «Белорусский цементный завод»	ПЦ500-Д0	49,5	I	58	6,5	18	13	0,275	225	335

Таблица 2

Свойства ультрадисперсного порошка SiO_2 35/05т

Внешний вид и цвет	Белый рыхлый порошок
Запах	Не выражен
Массовая доля диоксида кремния (в сухом остатке), %	98,0
Массовая доля воды, %	6,0
Массовая доля растворимого железа, %	0,1
Массовая доля сульфатов, %	1,8
Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	350,0
pH (5%-я водная суспензия)	6,1
Средний размер частиц, нм	20,0–30,0
Насыпная плотность при 20 °C, г/л	55,0

Таблица 3

Свойства золя SiO_2

Внешний вид	Опалесцирующая жидкость
Отношение к воде	Гидрофильна
Запах	Отсутствует
Массовая доля железа, %	Не более 0,1
Массовая доля диоксида кремния, %	Не менее 20
Массовая доля влаги, %	75–85
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	1,120–1,140
pH водной суспензии	9–11

Таблица 4

Показатели качества песка

Показатель	Значение показателя
Модуль крупности	2,71
Полный остаток на сите № 063, % мас.	51,00
Содержание пылевидных, иглистых и глинистых частиц, % мас.	0,25
Содержание глины в комках, % мас.	0
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	72,00
Насыпная плотность, кг/м ³	1580,00
Влажность, % мас.	3,80

Влияние ультрадисперсного кремнезема на плотность и прочностные свойства цемента в процессе его твердения представлены в табл. 5. Из данных таблицы следует, что добавка ультрадисперсного SiO₂ к цементу марки ПЦ500-Д0

повышает его плотность и прочность на сжатие за счет взаимодействия выделяющегося при гидролизе гидроксида кальция с ультрадисперсным SiO₂ с образованием гидросиликатов кальция. Причем наибольшее значение прочности на сжатие наблюдается при добавке ультрадисперсного SiO₂ в количестве 0,2 % от массы цемента.

Влияние модификаторов на прочностные характеристики цементно-песчаных смесей отражено в табл. 6. Из данных таблицы следует, что повышение прочности на сжатие при введении модификаторов составляет 16–18 %. Очевидно, что при высоком водовяжущем отношении (0,425) использование наномодификаторов дает прирост прочности только за счет образования вторичного количества гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Дефекты же структуры бетона существенно не изменяются.

Таблица 5

Кинетика изменения плотности и прочности на сжатие образцов ПЦ500-Д0 с добавкой ультрадисперсного модификатора SiO₂

Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности на сжатие, МПа	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности на сжатие, МПа	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности на сжатие, МПа	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности на сжатие, МПа	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности на сжатие, МПа
Без добавки, $K_{нт} = 0,2475$		0,05 % SiO ₂ , $K_{нт} = 0,2475$		0,1 % SiO ₂ , $K_{нт} = 0,2475$		0,2 % SiO ₂ , $K_{нт} = 0,2475$		0,3 % SiO ₂ , $K_{нт} = 0,2475$	
Одни сутки									
2203	23,6	2205	29,4	2204	29,4	2203	27,9	2205	28,04
Трое суток									
2204	43,4	2208	47,6	2208	43,8	2210	52,8	2208	50,7
Семь суток									
2212	53,8	2214	66,3	2213	59,1	2215	68,7	2210	61,1
14 суток									
2220	61,8	2220	68,0	2221	65,7	2228	74,3	2209	65,3
28 суток									
2240	77,9	2238	79,2	2245	79,2	2266	92,1	2242	82,3

Таблица 6

Влияние модификаторов на прочность песчано-цементной смеси [5]

Цемент, г	Песок, г	H ₂ O, г	C-3, г	Золь SiO ₂ , г	SiO ₂ – ультрадисперсный, г	R _{сж} , МПа	R _{изг} , МПа
400	1200	170	2	–	–	50,0	4,7
400	1200	170	2	12	–	53,9	7,5
400	1200	170	2	12 + 0,6 г K ₄ [Fe(CN) ₄]	–	59,0	9,0
400	1200	170	2	–	0,8	58,1	7,9
400	1200	170	2	–	–	58,0	7,5

Оценку эффективности действия комплексной добавки на основе золя гидроксида железа проводили при получении бетона следующего состава (кг): цемент – 600; песок – 610; щебень – 914; вода – 276; водоцементное отношение – 0,46 [4]. Оценку качества получаемого бетона выполняли на образцах-кубах размерами 10×10×10 см.

Основная идея использования золя как добавки в бетон состоит в его применении для создания дополнительного структурного элемента в бетонной смеси. Дополнительный структурный элемент, представляющий собой наночастицу оксида кремния, со временем в результате реакции с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ переходит в гидросиликат кальция и способствует сокращению количества пор от размера 1 нм и более (происходит заполнение пор частицами золя и продуктами его взаимодействия). Предполагается, что вводимые новые структурные элементы будут нивелировать отрицательные явления, связанные с повышенными расходами цемента [8–10].

При автоклавировании действие золь-добавки аналогично действию песка, диспергированного до удельной поверхности, сопоставимой с удельной поверхностью коллоидных частиц, которая может быть достигнута только конденсационным методом. Если это справедливо, то следствием воздействия золя должны быть: снижение усадки, рост прочности, долговечности и улучшение деформативных характеристик. Эффективность действия золя H_4SiO_4 оценивали по прочности на сжатие образцов размерами 2×2×2 см, изготовленных из цементной пасты при использовании портландцемента ПЦ400-Д20 [5]. Твердение образцов осуществлялось в нормальных условиях при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Золь H_4SiO_4 получали путем катионирования раствора натриевого жидкого стекла при разбавлении 1:20. Исследо-

вания показали, что оптимальное количество золя H_4SiO_4 составляет 0,6 % от массы цемента. Это количество обеспечивает повышение прочности на сжатие в раннем возрасте (3 сут.) на 28 % и в проектном возрасте (28 сут.) на 18 % по сравнению с контрольным образцом [5].

С целью повышения эффективности действия золя H_4SiO_4 осуществляли его модификацию электролитами с разным зарядом аниона, такими как $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Na_3PO_4 , Na_2SO_4 . Установлено, что наиболее благоприятное сочетание золя ортокремниевой кислоты наблюдается при введении калия железистосинеродистого $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, при оптимальном количестве 25 % мас. от массы золя. Обнаружено, что в присутствии $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ золь отличается повышенной устойчивостью во времени, так как анион добавленной соли имеет максимальный отрицательный заряд. Данную зольсодержащую композицию назвали Hardness-M. Использование ее в оптимальном количестве, равном 0,75 % от массы цемента, обеспечивает повышение прочности на сжатие образцов из цементной пасты, твердеющих в нормальных условиях в раннем возрасте (3 сут.) на 85 % и в проектном возрасте (28 сут.) – на 46 % [5].

Влияние композиции Hardness-M на прочностные и деформативные характеристики тяжелого бетона оценивали при максимальных расходах цемента 500–600 кг/м³. Для этого в опытах использовали портландцемент ПЦ400-Д20, гранитную крошку размером фракции 1,25–2,5 мм и песок для строительных работ с $M_{кр} = 2,1$. Твердение бетона осуществлялось в нормальных условиях при $t = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и влажности 95 %. Испытания проводили по стандартным методикам и для каждого вида испытаний изготавливали образцы в соответствии с требованиями ГОСТ. Полученные результаты представлены в табл. 7 [5].

Таблица 7

Физико-механические характеристики бетона с зольсодержащей композицией [5]

Номер серии	Расход материала на 1 м ³					В/Ц	Прочность, МПа				Усадка, мм/м, в возрасте 90 сут.	Водопогло- щение, %	Морозостой- кость, цикл	Водонепрони- цаемость, атм.
	Ц, кг	П, кг	Гранитная крошка с размером частиц 1,25–2,5 мм, кг	Добавка, %	Вола, л		на сжатие		при изгибе					
							Время, сут.							
							3	28	3	28				
1	500	610	1100	–	190	0,38	31	43	4,9	5,3	3,7	5,7	250	8
2		620	1105	0,75	175	0,35	51	62	9,2	10,0	0,3	2,5	600	14
3	600	566	1006	–	216	0,36	39	55	6,2	6,6	3,8	5,5	300	10
4		580	1028	0,75	192	0,32	63	76	11,5	13,6	0,3	2,5	700	16

Анализ данных табл. 7 показывает, что зольсодержащая композиция Hardness-M отличается пластифицирующим эффектом, а бетон, модифицированный добавкой, имеет повышенную прочность на сжатие и при изгибе, причем во времени прочность при изгибе увеличивается и достигает значения 13,6 МПа, что отличает модифицированный бетон от контрольного образца. Это свидетельствует о формировании структуры с меньшим внутренним напряжением. Водопоглощение активированного бетона не превышает 2,5 %, водонепроницаемость увеличивается в 2,5 раза, усадка бетона составляет 0,3 мм/м. Полученные данные свидетельствуют о том, что зольсодержащая композиция Hardness-M способствует формированию более плотной структуры. Общая пористость активированного образца уменьшается более чем на 40 %, при этом размер всех пор модифицированного искусственного камня уменьшился, преобладали преимущественно капиллярные поры с размером 0,03 мм. Указанные выше положительные результаты позволили рассмотреть возможность создания высокопрочного бетона при использовании комплексной зольсодержащей композиции [5].

Зависимость прочности активированного бетона от расхода цемента исследовали на образцах-кубах размерами 10×10×10 см, твердение которых осуществлялось в нормальных условиях в течение 28 сут.

Экспериментально установлено, что бетон достигает максимального значения прочности 106 МПа при расходе цемента 950 кг/м. Кинетика изменения прочности бетона нормального твердения представлена в табл. 8.

Анализ полученных данных показывает, что применение зольсодержащей композиции

позволяет уменьшить В/Ц на 0,11. При этом структурная вязкость бетонной смеси, определяемая по всплытию шарика на приборе Десова, имеет одинаковое значение с контрольным образцом. Это свидетельствует о том, что используемая добавка обладает пластифицирующим эффектом действия. Установлено, что бетон имеет более высокое значение прочности на сжатие в течение всего анализируемого периода, равного 60 сут., прочность активированного бетона превышает прочность контрольного образца в раннем возрасте (3 сут.) на 63 %, а в проектном (28 сут.) – на 39 %, что обеспечивает получение высокопрочного бетона класса В80 [5].

ВЫВОД

При твердении и гидратации минералов портландцементного клинкера образуется значительное количество (25–30 % от массы цемента) гидроксида кальция, который не обладает вяжущими свойствами. Однако гидроксид кальция можно связать в гидросиликаты кальция вторичной формации, используя ультрадисперсный порошок SiO_2 или его коллоидный раствор (золь). При этом ультрадисперсный кремнезем может быть как природного происхождения, так и получен искусственно с использованием золь-гель технологии. Исследования влияния нанодисперсного кремнезема на свойства бетона показали, что плотность последнего увеличивается, истираемость и усадка снижаются, марка по морозостойкости и водонепроницаемости повышается. Все это благоприятно сказывается на эксплуатационных свойствах дорожного бетона.

Таблица 8

Кинетика изменения прочности бетона нормального твердения [5]

№ серии	Расход материала на 1 м³, кг					В/Ц	ОК, см	Вязкость, пз	Прочность на сжатие, МПа/% к контр.				
	Ц, кг	П, кг	Щ, кг	Добавка, %	Вода, л				Возраст, сут.				
									3	7	28	45	60
1	950	174	987	—	295	0,31	1,0	306,7	38/100	47/100	76/100	68	62
2	950	181	1036	H ₄ SiO ₄ , 0,6	237	0,25	1,0	320,9	48/126	57/121	83/109	90	94
3	950	184	1049	H ₄ SiO ₄ + + K ₄ [Fe(CN) ₆], 0,75	223	0,23	1,0	306,9	62/163	74/157	106/139	113	118

ЛИТЕРАТУРА

1. Холманских, Н. А. Исследование гомогенности многокомпонентных строительных материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 484 / Н. А. Холманских. – М., 1971. – 16 с.
2. Елисеева, Н. Н. Пенобетоны неавтоклавного твердения на основе добавок наноразмера: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Н. Н. Елисеева. – СПб., 2010. – 24 с.
3. Естемесов, З. А. Нанопроцессы при гидратации и твердении портландцемента. Ч. 1, 2 / З. А. Естемесов, А. В. Барвинов, М. З. Естемесов // Технологии бетонов. – 2009. – № 5. – С. 68–70; 2009. – № 6. – С. 56–57.
4. Старчуков, Д. С. Оценка эффективности действия комплексной добавки на основе гидроксида железа для получения высокопрочного бетона / Д. С. Старчуков // Бетон и железобетон. – 2012. – № 5. – С. 8–9.
5. Степанова, И. В. Разработка и применение новых зольсодержащих добавок для повышения качества бетона разной плотности: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / И. В. Степанова. – СПб., 2004. – 23 с.
6. Матвеева, Е. Г. Повышение эффективности бетона добавкой нанодисперсного кремнезема: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Е. Г. Матвеева. – Белгород, 2011. – 24 с.
7. Нелюбова, В. В. Повышение эффективности производства силикатных автоклавных материалов с применением нанодисперсного модификатора / В. В. Нелюбова // Строительные материалы. – 2008. – № 9. – С. 89–92.
8. Лукутцова, Н. П. Наномодифицирующие добавки в бетон / Н. П. Лукутцова // Строительные материалы. – 2010. – № 9. – С. 101–104.
9. Артамонова, О. В. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов / О. В. Артамонова, Б. М. Чернышев // Строительные материалы. – 2013. – № 9. – С. 82–90.
10. Особенности фазообразования в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в присутствии наноструктурированного модификатора / И. В. Жерновский [и др.] // Строительные материалы. – 2009. – № 11. – С. 100–102.

Поступила 25.05.2015

REFERENCES

1. Kholmanskikh, N. A. (1971) *Issledovanie Gomogenosti Mnogokomponentnykh Stroitelnykh Materialov. Avtoref.*

dis. kand. tekhn. nauk [Investigations on Homogeneity of Multi-Component Construction Materials. Abstract of Ph.D. Thesis in Engineering Science]. Moscow. 16 p. (in Russian).

2. Eliseeva, N. N. (2010) *Penobetonny Neavtoklavnogo Tverdeniia na Osnove Dobavok Nanorazmera. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Foam Concrete of Non-Autoclaved Curing on the Basis of Nanosize Additives. Abstract of Ph.D. Thesis in Engineering Science]. Saint-Petersburg. 24 p. (in Russian).

3. Estemesov, Z. A., Barvinov, A. V., & Estemesov, M. Z. (2009) Nano-Processes During Hydration and Portland Cement Curing. Part. 1, 2. *Tekhnologii Betonov* [Concrete Technology], 5, 68–70; 6, 56–57 (in Russian).

4. Starchukov, D. S. (2012) Assessment of Efficient Action of Complex Additive on the Basis of Ferrum Hydroxide for Obtaining High-Performance Concrete. *Beton i Zhelezobeton* [Concrete and Reinforced Concrete], 5, 8–9 (in Russian).

5. Stepanova, I. V. (2004) *Razrabotka i Primenenie Novykh Zolsoderzhashchikh Dobavok dlia Povysheniia Kachestva Betona Raznoi Plotnosti. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Development and Application of New Sol-Containing Additives for Quality Improvement of Concrete Having Various Density. Abstract of Ph.D. Thesis in Engineering Science]. Saint-Petersburg. 23 p. (in Russian).

6. Matveeva, E. G. (2011) *Povyshenie Effektivnosti Betona Dobavkoi Nanodispersnogo Kremnezema. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Improvement of Concrete Efficiency while Using Nanodispersed Silica Additive. Abstract of Ph.D. Thesis in Engineering Science]. Belgorod. 24 p. (in Russian).

7. Neliubova, V. V. (2008) Improvement of Efficiency in Production of Silicate Autoclave Materials while Applying Nanodisperse Modifier. *Stroitelnye Materialy* [Construction Materials], 9, 89–92 (in Russian).

8. Lukutsova, N. P. (2010) Nanomodified Additives for Concrete. *Stroitelnye Materialy* [Construction Materials], 9, 101–104 (in Russian).

9. Artamonova, O. V., & Tchernyshov, B. M. (2013) Concepts and Fundamentals of Technologies for Nanomodification of Construction Composite Structures. *Stroitelnye Materialy* [Construction Materials], 9, 82–90 (in Russian).

10. Zhernovskii, I. V., Neliubova, V. V., Cherevatova, A. V., & Stokova, V. V. (2009) Specific Features of Phase-Formation in $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ System with the Presence of Nanostructured Modifier. *Stroitelnye Materialy* [Construction Materials], 11, 100–102 (in Russian).

Received 25.05.2015