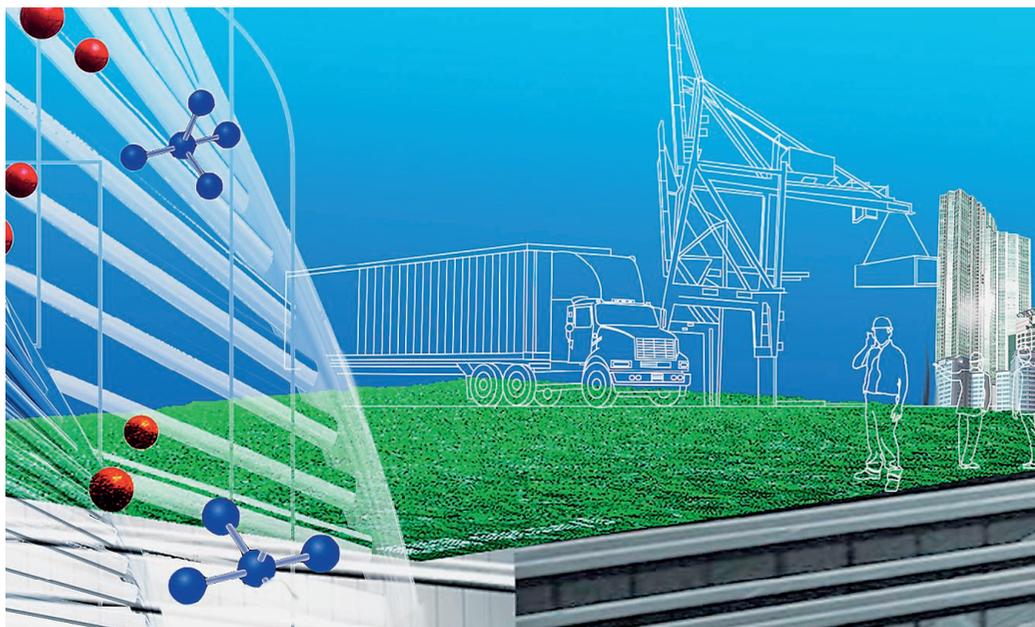


# Перспективы применения нанотехнологий при изготовлении бетона

Сегодня к технологии изготовления бетона предъявляются более строгие требования в плане качества и стойкости продукта. Требования к бетонным конструкциям иногда выше, чем стандартные характеристики самого бетона. Качество бетона зависит от его микроструктуры.



**Рудольф Хела, Яна Марсалова,**  
Технический университет Брно (Чешская Республика)  
hela.r@fce.vutbr.cz

При использовании порошковых добавок микроструктура бетона становится плотнее и содержит меньше пор и воды. Это усиливает водонепроницаемость, сопротивление химикатам (хлоридам и сульфатам) и увеличивает компрессионную силу бетона. Легкие добавки, которые при этом используются, представляют собой отходы производства и не составляют угрозы окружающей среде. Использование шлака и зольной пыли уменьшает себестоимость продукта, поскольку они дешевле

портланд-цемента и могут частично его заменить без ущерба для качества изделия. Микрокремнезем дороже портланд-цемента, хотя при добавлении микрокремнезема качество цемента значительно повышается.

## Кремнеземный порошок

Кремнеземный порошок, или микрокремнезем – побочный продукт при производстве кремния и кремниевых сплавов в электропечах. Микрокремнезем выделяется из

газа, выходящего из печи. Газы содержат большую пропорцию некристаллического  $\text{SiO}_2$  в форме частиц размером 0,1-0,2 нанометра.

Микрокремнезем – высокореактивная зольная пыль, которая вступает в реакцию с гидроксидом кальция при увлажнении цемента и образует C-S-H-гель.

Микрокремнезем собирается на очистительных фильтрах в виде порошка и сразу же готов к применению. Но его хрупкость и легкий вес создают ряд проблем при транспор-

тировке (прилипание к стенкам, засорение насосов) и дальнейшем использовании (запыленность).

Коллоидный микрокремнезем поставляется в растворе с содержанием воды; с пастой легче работать и ее легче транспортировать. Содержание микрокремнезема колеблется от 42 до 60 %. В раствор можно добавлять химические примеси.

Компактный микрокремнезем поставляется в виде агломерированных частиц. Более тяжелые частицы периодически изымаются и проходят процесс обработки, как, например, портланд-цемент, для уменьшения количества пыли. Частицы микрокремнезема прилипают друг к другу, и достаточно перемешать бетон, чтобы они разъединились.

Микрокремнезем ускоряет процесс гидратирования цемента. Однако добавки, не обладающие свойствами зольной пыли, позволяют достичь того же эффекта. Микрокремнезем создает эффект инкапсуляции, что значительно повышает силовые качества цемента, уменьшает количество воды в порах и приводит к усилению крепости бетона.

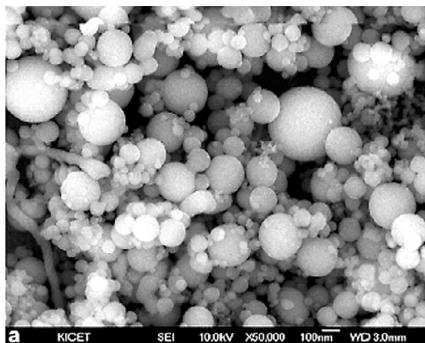
Специфические характеристики микрокремнезема способствуют увеличению количества воды, необходимой для функционирования бетона, что отрицательно сказывается на его качестве. Поэтому необходимо использовать суперпластификаторы.

Конечные свойства бетона зависят от свойств микрокремнезема, характеристик его поверхности и объема SiO<sub>2</sub>. Микрокремнезем обладает повышенной зольной активностью и изменяет свойства бетона как жидкого, так и затвердевшего.

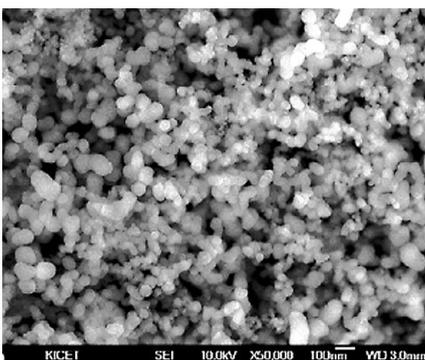
### Свойства свежего бетона

Микрокремнезем повышает уровень сцепления частиц свежего бетона. Для сохранения низкого уровня воды необходимо использование суперпластификаторов. Специфическая поверхность микрокремнезема и легкость его частиц предотвращают размежевание частиц, цементная мастика становится гуще, а сам цемент не «плышет». Как правило, «плышет» бетон хрупкой консистенции в расчете на стандартный кубический сантиметр.

Сравнительный размер частиц микрокремнезема и наноSiO<sub>2</sub>



1 – микрокремнезем



2 – наноSiO<sub>2</sub>

### Свойства затвердевшего бетона

Использование микрокремнезема не способствует искривлению структуры бетона. Он увеличивает его крепость, а сам бетон становится однородным. При этом уменьшается негативный эффект так называемой зоны переходной структуры (слабое звено всех марок цемента). Микрокремнезем увеличивает крепость бетона в течение 28 дней. В дальнейшем крепость увеличивается еще на 15 %. Микрокремнезем делает бетон практически водонепроницаемым. Это избавляет бетон от воздействия коррозии.

### НаноSiO<sub>2</sub>

Этот материал с содержанием практически чистого SiO<sub>2</sub> (99 %) –

следующая ступень модификации цементной мастики и бетона. Свойства этого материала близки к свойствам микрокремнезема и повышенной реактивностью.

НаноSiO<sub>2</sub> оказывает на цементную мастику такой же эффект, как и микрокремнезем, но повышенное содержание двуокиси кремния делает наноSiO<sub>2</sub> более предпочтительным. НаноSiO<sub>2</sub> укрепляет связь между частицами цемента и образует более густую структуру с меньшим количеством пор; вступает в реакцию с кристаллами Ca(OH) и уменьшает уровень подверженности цемента воздействию коррозии.

### Сверхпрочный бетон (СПБ)

СПБ представляет лишь небольшую часть от всего произведенного бетона, но обладает при этом многими преимуществами. Его производство более сложное, чем производство обычного бетона. При этом уровень содержания воды должен быть максимально низким. Это достигается при помощи пластификаторов, уменьшающих проницаемость цементной пасты.

Использование активных добавок, таких как микрокремнезем, шлак, зольная пыль или метакаолин, изменяет свойства цементного раствора в лучшую сторону.

Переходная зона не является для СПБ слабым звеном (как у обычных марок бетона), но при этом следует учитывать характеристики наполнителя. Если качество наполнителей (например, крупнозернистых фракций) не высоко, это превратится в слабую точку такого бетона. Наполнителями служат щебень, галька или песок. Петрографический анализ даст необходимую информацию о прочности наполнителей. Если используется щебень, необходимо удостовериться, что он не имеет существенных изъянов, возможных в процессе дробления камня или

### Состав смесей в кг/м<sup>3</sup>

Было изготовлено три вида смесей:	Вид соединителя				Вода	Добавки		Балласт воды	Пластификатор %
	п.-цемент	зольная пыль	наноSiO <sub>2</sub>	вместе		мягкие	жесткие		
PCC	500	140	-	500	140	659	1162	0,28	1,7
HFAC	250	250	-	500	140	644	1165	0,28	1,5
SHFAC	230	250	20	500	140	647	1140	0,28	2,0

взрывработ. Рекомендуется использовать прочные сорта камня во избежание образования микротрещин.

Для перемешивания СПБ не требуется никаких дополнительных устройств. Достаточно использовать обычные бетономешалки. Время перемешивания СПБ несколько дольше. СПБ чувствителен к рецептуре, особенно содержанию воды, что неминуемо сказывается на его исходных характеристиках. Для транспортировки СПБ используют передвижные бетономешалки, откуда предварительно удаляются остатки предыдущей порции цемента. Укладывается СПБ как обычный бетон – с помощью крана, насосов или транспортной ленты. Выбор зависит от объема, времени, места и климатических условий.

СПБ взрывают с помощью обычных приспособлений, но время взрывления несколько дольше в силу большей цепкости частиц СПБ. Даже если СПБ имеет жидкий вид, он все равно требует взрывления, поскольку по-

## Химсостав использованных материалов

Хим. элементы	Цемент	Зольная пыль	наноSiO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	20,60	61,70	≥99,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,003,10	21,30	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,80	7,00	-
CaO	2,60	4,50	-
MgO	3,10	1,99	-
SO <sub>3</sub>	50	0,35	-
Na <sub>2</sub> O	-	0,48	-
K <sub>2</sub> O	-	0,50	-
Потери при сжигании	1,80	1,90	-

лощает большее количество воздуха. СПБ не следует взрывать, если это самоуплотняющийся бетон.

СПБ без должной заботы теряет свою прочность. Подразумевается, без должного орошения, увлажнения и использования защитных мембран. Соответствующие методы

уменьшают степень стяжки бетонной массы.

### Воздействие наноSiO<sub>2</sub> на структуры с высоким содержанием пепла

Исследованию подверглись характеристики бетона с содержанием пепла в качестве заменителя цемента, которые сравнивались с бетоном, изготовленным из портланд-цемента. Внимание обращалось на температуру гидратирования, прочность цемента и размеры пор. Использовались следующие компоненты: портланд-цемент CEM I 52,5, зольная пыль, наноSiO<sub>2</sub>, натуральный песок в качестве добавки, пластификаторы и жесткие добавки  $d_{max} = 20 \text{ mm}$  (табл. 1).

Свойства наноSiO<sub>2</sub>: поверхность –  $640 \pm 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ; размер частиц –  $10 \pm 5 \text{ nm}$ .

Было изготовлено три вида смесей:

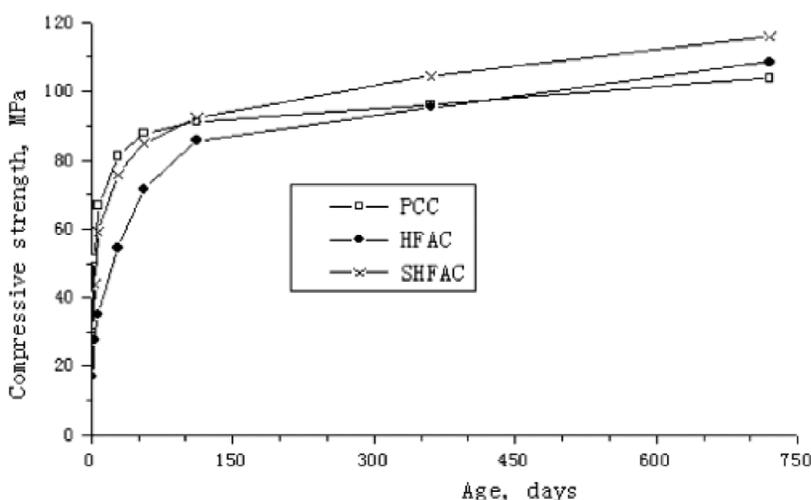
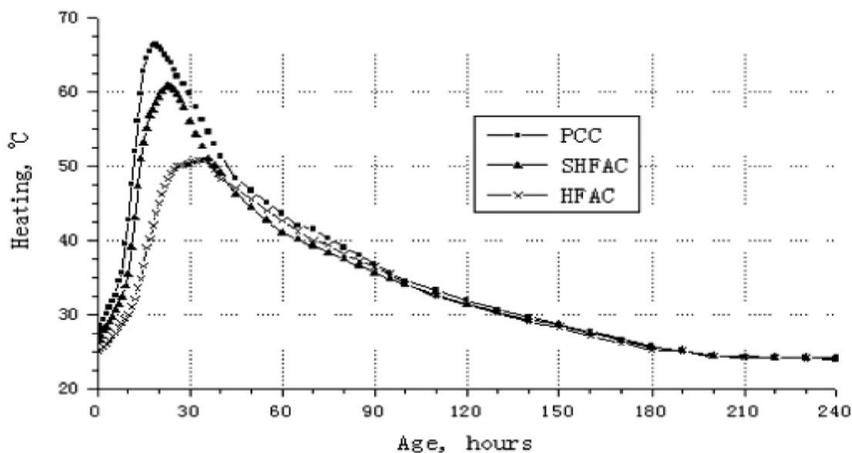
PCC – 100 % портланд-цемент;

HFAC – 50 % зольная пыль, 50 % портланд-цемент;

SHFAC – 50 % зольная пыль, 30 % портланд-цемент и 20 % наноSiO<sub>2</sub>.

### Температура гидратирования

Максимальная температура гидратирования для PCC-65 Cm SHFAC-61, HFAC – около 51°. Время достижения нужной температуры зависит от вида добавок. Цемент марок PCC и SHFAC достигает максимальной температуры гидратирования после 15-25 ч. Цемент с содержанием зольной пыли HFAC – через 30-40 ч.



Сжимание бетона с содержанием зольной пыли (HFAC и SHFAC), вызванное испарением воды, не так заметно благодаря низкой температуре гидратирования, особенно у HFAC.

### Пористость

HFAC – бетон с содержанием зольной пыли – обладает большей пористостью благодаря низкой зольной активности. Со временем, например, через 2 года, пористость уменьшается и становится даже меньше, чем у PCC. Бетон с содержанием  $\text{nanoSiO}_2$  и зольной пыли имеет поры меньшего размера уже на ранних стадиях гидратирования. Поры 10-100 мкм значительно уменьшились у бетона с содержанием  $\text{nanoSiO}_2$ , что улучшает свойства цементной пасты, делая ее гуще и более водонепроницаемой.

### Прочность сжатия бетона

Бетон с зольной пылью обладает меньшей начальной прочностью, чем бетон с содержанием портланд-цемента. Но в перспективе прочность бетона с зольной пылью выше. На диаграмме показан процесс увеличения прочности цемента с зольной пылью и  $\text{nanoSiO}_2$ , который идентичен прочности портланд-цемента, но в отличие от него у цемента иных марок прочность продолжает увеличиваться дальше.

### Вывод

Был изучен процесс изготовления сверхпрочного бетона с помощью мягких добавок, в частности, зольной пыли и  $\text{nanoSiO}_2$ . Опытные смеси цемента подвергались испытаниям на сроках 1, 3, 7 и 28 дней. Сила длительного сжатия применялась после 720 дней. Опыты доказали пользу применения нанодобавок. Изучение пористости затвердевшего цемента показало то же самое. Соответствующие добавки уменьшают температуру гидратации, что позволяет избежать повреждений и трещин.

Исследования проводились в рамках проекта MPO ČR TIP FR-T11/387.

Финансовую помощь оказало Министерство просвещения, молодежи и спорта Чешской Республики. Номер проекта – 1M0579 (в рамках исследовательской деятельности центра CIDEAS).



**Яковлев Г.И.,**  
заведующий кафедрой  
«Геотехника и строительные материалы» ИжГТУ,  
профессор



Одной из основных проблем использования нанотехнологий является высокая активность нанотрубок по поверхности, при которой образуются шароподобные и иные конгломераты, трудно поддающиеся расщеплению на отдельные образования в воде. Поэтому первой задачей кафедры «Геотехника и строительные материалы» ИжГТУ в области практического использования нанопродуктов является их диспергация с целью равномерного распределения в жидкой фазе. В воде, используя только физические методы, этого сделать не удается, поэтому используются поверхностно активные вещества, которые снижают активность нанотрубок по поверхности, а далее, за счет ультразвуковой кавитации, в некоторой степени (хотя и не до конца) удается разбить их на отдельные элементарные нанотрубки. Решение данной задачи

приводит к существенному сокращению расхода нанотрубок при модификации строительных материалов.

Начиная работу в области использования нанотехнологий для улучшения характеристик строительных материалов, мы добавляли в цементные системы 0,01 % нанотрубок, и уже этот процент давал хороший результат. Сегодня, диспергируя нанотрубки, данную величину нам удалось сократить в 5 раз, то есть до 0,0025 %.

При условии получения единичных нанотрубок их количество при введении в материал можно будет сократить еще на порядок. Это будет предельно малое количество, но за счет своей высокой активности и возможности изменять структуру воды вокруг себя нанотрубки способны формировать надмолекулярные структуры с малой дефектностью, определяющей улучшенные физико-технические показатели строительных материалов.

Для повышения эффективности использования нанотрубок на современном этапе исследований необходимо решить следующие проблемы:

- создание устойчивых дисперсий нанотрубок;
- использование в качестве наносистем модифицированных природных минералов взамен используемых в настоящее время синтетических углеродных наносистем: глинистые минералы типа монтмориллонита, отходы производства, например микрокремнезем, размеры которых приближаются к нанометровым;
- улучшение характеристик материалов в 6-7 раз (на сегодня это пока 3-кратное повышение прочности материалов).

Решение этих проблем позволит снизить материалоемкость строительного производства за счет повышения физико-механических и теплотехнических свойств строительных материалов.

### Прочность сжатия бетона

Марка	Прочность сжатия, МПа							
	1 дн.	3 дн.	7 дн.	28 дн.	56 дн.	112 дн.	360 дн.	720 дн.
PCC	40,5	51,2	66,8	81,1	87,9	91,2	96,3	103,7
HFAC	16,8	27,6	35,0	54,4	71,6	85,7	95,4	108,5
SHFAC	30,4	43,9	59,0	75,8	85,0	92,2	104,5	115,9