

УДК 691.33

Красникова Н.М. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: knm0104@mail.ru

Морозов Н.М. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: nikola_535@mail.ru

Кашапов Р.Р. – инженер

E-mail: ramires120490@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Влияние кремнезоля на фазовый состав гидратированного цемента с полифункциональной добавкой*

Аннотация

Повышение эффективности применения бетона в производстве строительных изделий и конструкций связано с использованием модификаторов различного типа. На современном этапе развития все большее распространение получают нанодисперсные добавки, позволяющие существенно повысить физико-механические характеристики цементных композиций. В работе были использованы кремнезоли различных типов в сочетании с пластификаторами и полифункциональными добавками. В результате проведенных исследований установлено эффективность применения кремнезоля как компонента полифункциональной добавки ускоряющее-пластифицирующего действия

Ключевые слова: кремнезоль, бетонная смесь, структурообразование, полифункциональная добавка, прочность, тяжелый бетон.

Для модификации строительных материалов все чаще, и достаточно эффективно, используются нанодобавки различных видов [1, 2, 3, 4]. Специфика нанотехнологий состоит в трудности статистически равномерного распределения в базовом материале этих гомеопатических доз «первичных» наночастиц, склонных к тому же к агрегированию [5]. Сложность и ресурсозатратность получения самих первичных наноматериалов, особенно, углеродных нанотрубок, астраленов, фуллеренов и др. обуславливают их высокую себестоимость и большую цену на рынке. Поэтому столь важен предложенный проф.Е.В.Королевым коэффициент технико-экономической эффективности применения нанотехнологий, который характеризует, в сущности, стоимость эффекта: $k_{ef} = \frac{\delta F}{\delta C}$, где δF – относительное изменение интегрального показателя качества материала, δC – относительное изменение его стоимости [6].

Поэтому ключевым становится вопрос об оптимальном содержании наномодификатора, определяемый из концентрационной зависимости или основного показателя модифицируемого материала, например, механической прочности, или определенного сочетания других свойств, включая и технологические.

В основе механизмов влияния наночастиц могут быть следующие поверхностные эффекты [5]:

- хемосорбция – химические реакции окружающей дисперсионной среды с поверхностью наночастиц, например, наночастиц SiO_2 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементном камне;
- топологический эффект – локализация наночастиц в дефектах и ультрамикроразрывах формирующейся, в частности, кристаллизующейся, дисперсионной среды (матрицы), что приводит к ее локальному уплотнению. Каждый из этих эффектов может проявиться отдельно, но, чаще всего, совместно, приводя к синергизму.

Особый интерес для модификации цементных бетонов представляют нанопорошки (графитовые трубки, аэросил и др.) и золи (кремнезоль, алюмосоль), которые целесообразно применять в качестве компонента для производства полифункциональных добавок. В связи с этим целью работы стало исследование эффективности нанодобавок в комплексе с другими модификаторами бетона.

* Работа выполнена по заданию № 7.1955.2014 / К в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности Министерства образования и науки Российской Федерации.

Первоначально было изучено влияние нанопродуктов на свойства цементного камня. Для модифицирования портландцемента (бездобавочного класса СЕМ 1 42,5) выбраны кремнезоли трех типов, выпускаемых фирмой «КОМПАС» в г. Казани в промышленном масштабе. Свойства их представлены в табл.1, они отличаются друг от друга концентрацией оксида кремния (SiO_2) и силикатным модулем, а также удельной поверхностью кремнезема.

Внешний вид (или оптическая плотность) кремнезелей зависит от их концентрации и размера частиц SiO_2 : золи с частицами SiO_2 менее 10 нм – прозрачные, с частицами более крупных размеров – мутноватые или «молочные».

Полимерное состояние кремнезема в водном растворе зависит от щелочности (значения pH) последнего. При связывании гидроксид-ионов, т.е. подкислении раствора щелочного силиката, в нем возрастает доля полимерных структур. Особенность полимеризации кремнезема заключается в том, что уже при небольшой степени полимерности ионы образуют циклические формы, которые сшиваются в параллельных плоскостях в плотные трехмерные структуры с минимальным количеством силанольных (Si-OH) групп; уже при $\text{pH} < (9\div 10)$, таким образом формируются субнанометровые частицы – центры (зародыши) для дальнейшего осаждения кремнезема.

Таблица 1

Характеристика кремнезелей

№	Показатели	КЗ-ТМ-15	КЗ-ТМ-20	КЗ-ТМ-30
1	Концентрация SiO_2 , масс. %	15,1	20,3	29,85
2	Концентрация Na_2O , масс. %	0,48	0,267	0,346
3	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	437,8	314,2	420
4	Силикатный модуль	35,7	75,9	75,9
5	Кинематическая вязкость, ССТ	2,8	3,2	4,58

Общая закономерность влияния всех трех кремнезелей КЗ-ТМ, вводимых с суперпластификатором, на суточную прочность R_1^c (МПа) цементного камня (рис. 1) проявляется в виде «острой» экстремальной зависимости с «пиком» – максимумом прочности при 0,001 мас. % от цемента. Максимальный прирост прочности наблюдается с золом КЗ-ТМ-30 равный 48 %. Поэтому для дальнейших исследований выбран данный золь.

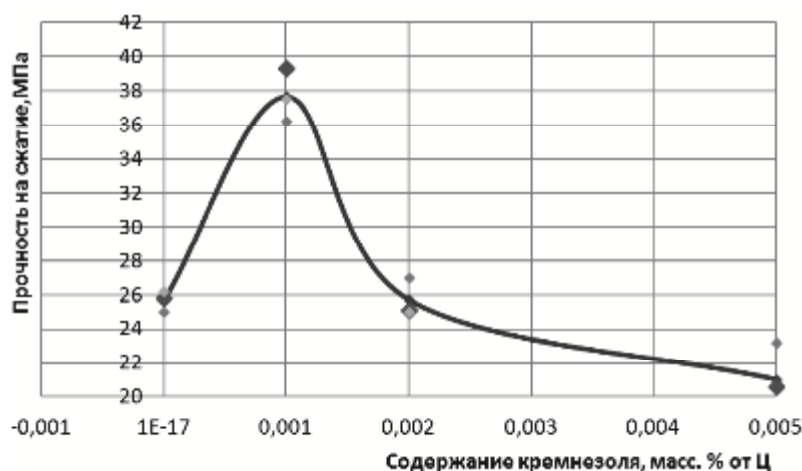


Рис. 1. Зависимость прочности цементного камня от концентрации кремнезоля

На основании полученных положительных результатов на цементном камне были проведены исследования в цементных бетонных системах (табл. 2). Так как цель работы была оценить совместное влияние нанодобавок и других модификаторов бетона, в качестве основы была использована комплексная добавка ускоряюще-пластифицирующего действия ПФД, эффективность которой нами ранее уже была установлена [7, 8].

Таблица 2

Влияние наномодифицирования разработанной добавки ПФД на свойства бетона

№	Состав бетона на 1 м ³			Вид и дозировка добавки, %	В/Ц	Прочность на сжатие, МПа		
	Цемент, кг	Песок, кг	Щебень, кг			1 сутки	7 суток	28 суток
1	350	850	1050	-	0,54	5,92	24,0	36,7
2				КЗ-ТМ-30, 0,001	0,5	7,25	26,8	40,2
3				ПФД, 1,3	0,34	22,1	56,9	68,5
4				ПФД+КЗ-ТМ-30, 1,301	0,33	23,5	58,4	70,3

Из табл. 2 видно, что в первые сутки твердения прочность бетона при использовании разработанной добавки в присутствии золя и без повысилась на 297 % и на 273 %, соответственно. В марочном возрасте также наибольшую прочность на сжатие имеет бетон с наномодифицированной ПФД – 70,3 МПа, что на 92 % больше чем у бездобавочного состава.

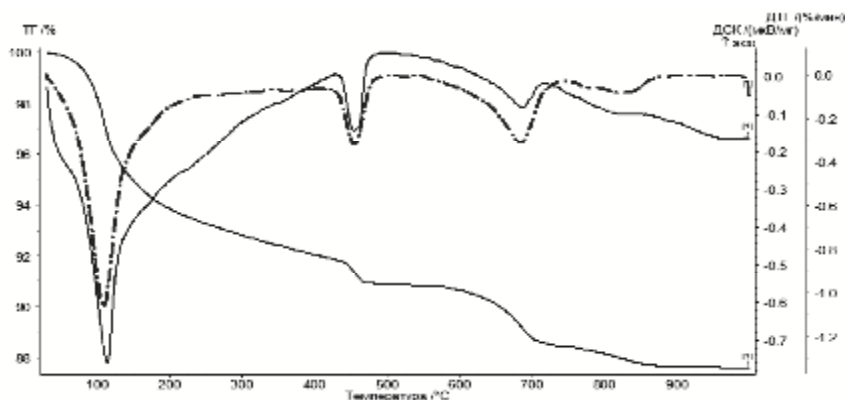
Фазовые превращения в цементном камне в присутствии сырьевых материалов разработанной нанодобавки показаны на рис. 2-3.

На дериватограммах (рис. 2-3) гидратированного портландцемента зафиксированы четыре эндотермических эффекта, сопровождающихся уменьшением массы. Большой и широкий эндо-эффект в интервале температур 75-200 °С связан с удалением адсорбированной вода из гелеобразных продуктов гидратации, таких как: гидросиликаты кальция (ГСК), гидроалюминаты кальция (ГАК), гидросульфалюминаты кальция (ГСАК). Узкий эндотермический эффект при 430-480 °С характеризует процесс дегидратации гидроксида кальция.

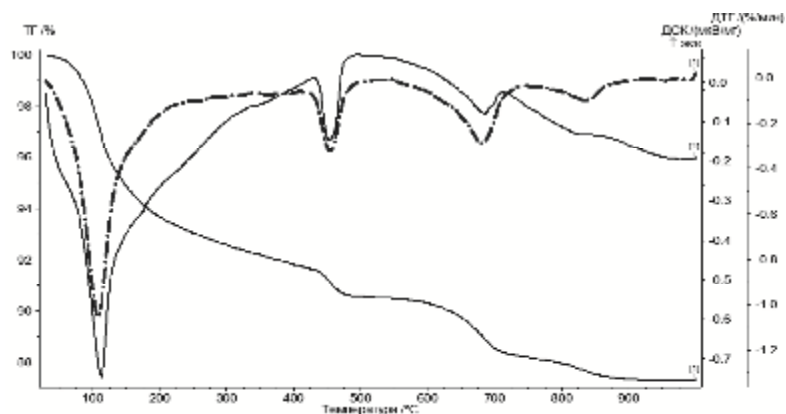
Также наблюдаются эндо-эффекты при 610-670 °С, обусловленный дегидратацией высокосоновных гидросиликатов кальция и при 730-830 °С, обусловленный дегидратацией двухосновных гидросиликатов кальция [9, 10].

На дериватограммах гидратированного цемента с суперпластификатором после 1 суток нормального твердения присутствуют все выше перечисленные эндотермические эффекты. Однако по величине и температурным интервалам термограммы составов с кремнезолом отличаются от исходного состава. Так, например, при введении кремнезоля первый эндоэффект значительно уже и смещается в область более низких температур, что говорит об уменьшении количества этtringита дегидратация которого происходит при температуре 140-160 °С. Величина эффекта, отвечающего за гидроксид кальция почти не меняется. происходит увеличение эндоэффектов при 610-670 °С и 730-830 °С, что говорит о увеличении доли гидросиликатов кальция. В результате это сказывается на увеличении прочности цементного камня при введении кремнезоля в первые сутки.

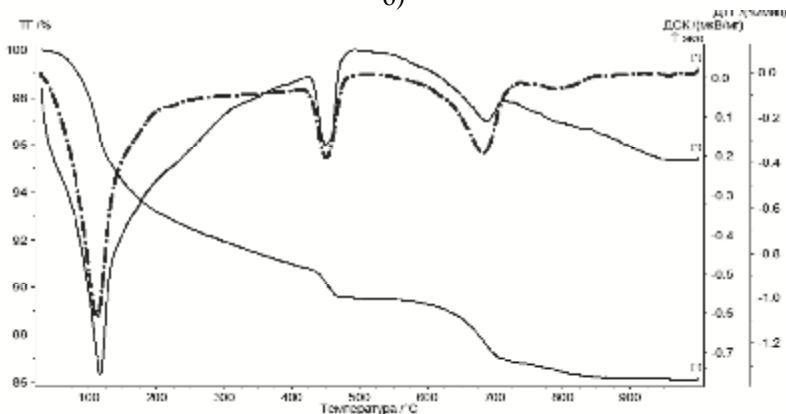
При совместном использовании солей ускорителей и кремнезоля с суперпластификатором происходит увеличение эндоэффекта при 430-480 °С, что говорит о росте объема гидроксида кальция, а также значительный рост эндоэффекта при 610-670 °С, означающим повышение доли гидросиликатов кальция в цементном камне. Т.е. совместное использование кремнезоля и солей ускорителей увеличивает степень гидратации цемента в первые сутки твердения.



а)

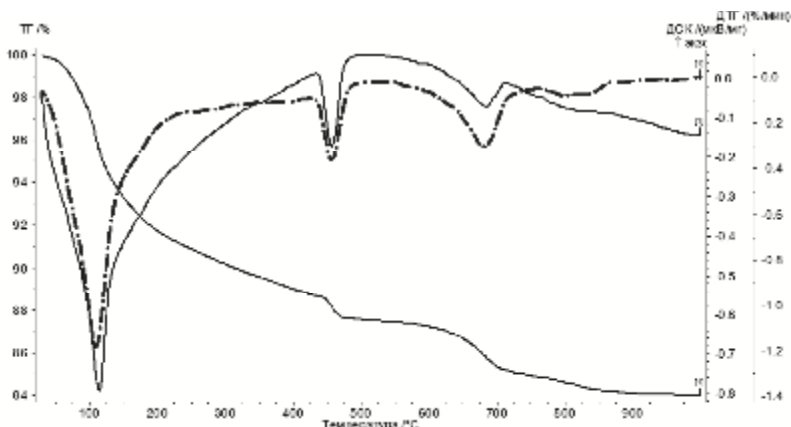


б)

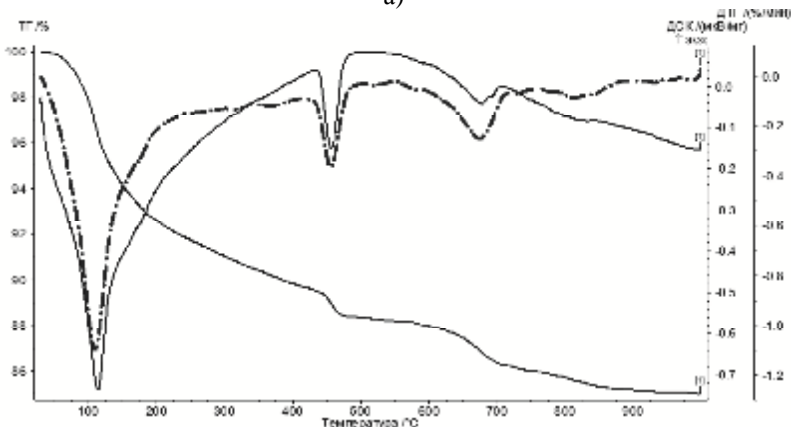


в)

Рис. 2. Термограмма продуктов гидратации цемента в возрасте 1 суток:
 а) портландцементного камня с Melflux; б) портландцементного камня с Melflux + кремнезоль;
 в) портландцементного камня с Melflux + $CCC+NaNO_3$ +кремнезоль



а)



б)

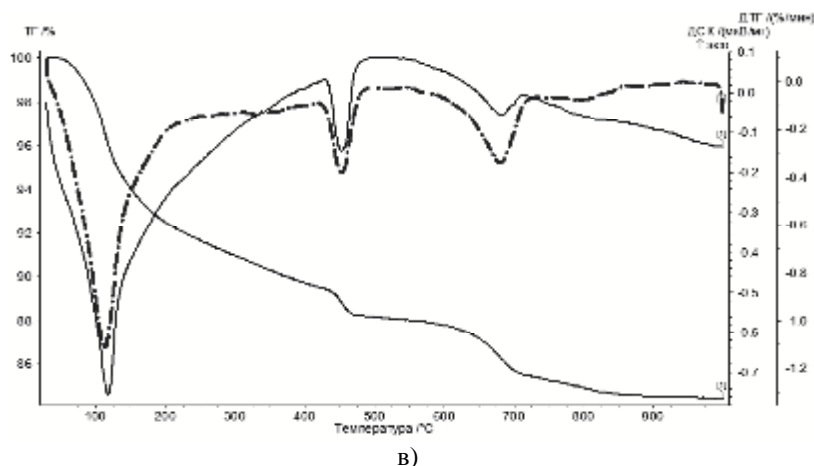


Рис. 3. Термограмма продуктов гидратации цемента в возрасте 28 суток:

- а) портландцементного камня с Melflux; б) портландцементного камня с Melflux + кремнезоль;
в) портландцементного камня с Melflux + CCC+NaNO₃+кремнезоль

На дериватограммах гидратированного цемента после 28 суток нормального твердения также наблюдаются четыре эндотермических эффекта. Как видно из рис. 3а, эндоэффект при 430-480 °С при введении кремнезоля стал меньше по сравнению с бездобавочным составом, что произошло из-за уменьшения гидроксида кальция. Доля гидросиликатов кальция увеличилась, об этом мы можем судить по повышению эндоэффекта при 610-670 °С.

При совместном использовании солей ускорителей и кремнезоля с суперпластификатором происходит уменьшение эндоэффекта при 430-480 °С, что говорит о снижении объема гидроксида кальция, а также наблюдается рост эндоэффекта при 610-670 °С, означающим повышение доли гидросиликатов кальция в цементном камне. Уменьшение гидроксида кальция и увеличение гидросиликатов приводит к повышению прочности цементного камня в марочном возрасте, это было также установлено ранее по результатам испытаний прочности на сжатие. Изменения в структуре цементного камня модифицированного кремнеземом, хорошо заметны при всех сроках твердения и хорошо согласуются с данными по его прочности, приведенными выше.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено эффективность применения кремнезоля как компонента полифункциональной добавки ускоряющее-пластифицирующего действия.

Список библиографических ссылок

1. Королев Е.В. Основные принципы практической нанотехнологии в строительном материаловедении // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал, 2009, № 1. – С. 66-79.
2. Бадердинов И.Р., Хузин А.Ф., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З. Исследование влияния добавки КДУ-1, модифицированной углеродными нанотрубками, на физико-механические характеристики высокопрочного фибробетона // Известия КГАСУ, 2013, № 1 (27). – С. 182-191.
3. Пухаренко Ю.В., Староверов В.Д., Рыжов Д.И. Фуллероидные углеродные наночастицы для модификации бетонов // Технологии бетонов, 2015, № 3-4 (104-105). – С. 40-43.
4. Jadvyga Keriene, Modestas Kligys, Antanas Laukaitis, Grigory Yakovlev, Algimantas pokauskas, Marius Aleknevičius. The influence of multi-walled carbon nanotubes additive on properties of non-autoclaved and autoclaved aerated concretes // Construction and Building Materials, 2013, V. 49. – P. 527-535.
5. Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов // Строительные материалы, 2015, № 2. – С. 25-33.

6. Королев Е.В. Оценка концентрации первичных наноматериалов для модифицирования строительных композитов // Нанотехнологии в строительстве, 2014, № 6. – С. 31-34.
7. Кашапов Р.Р., Красиникова Н.М., Хозин В.Г., Шамсин Д.Р., Галеев А.Ф. Комплексная добавка на основе содосульфатной смеси // Известия КГАСУ, 2015, № 2 (32). – С. 239-243.
8. Кашапов Р.Р., Красиникова Н.М., Морозов Н.М., Хозин В.Г. Влияние комплексной добавки на твердение цементного камня // Строительные материалы, 2015, № 5. – С. 27-30.
9. Тимашев В.В. Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов. – М.: Наука, 1986. – 424 с.
10. Ларионова З.М. Методы исследования цементного камня и бетона. – М.: Стройиздат, 1970. – 160 с.

Krasnikova N.M. – candidate of technical science, associate professor

E-mail: knm0104@mail.ru

Morozov N.M. – candidate of technical science, associate professor

E-mail: nikola_535@mail.ru

Kashapov R.R. – engineer

E-mail: ramires120490@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Influence of siliceous on phase composition of the hydrated cement with a polyfunctional additive

Resume

Improvement the efficiency of the use of concrete in the manufacturing of building products and structures concerned with the use of various types of modifiers. For modifying the construction materials the nano-additive of various kinds are used increasingly and efficiently enough. Specificity of nanotechnology is the difficulty in the base material statistically uniform distribution of the control dose «primary» nanoparticles which are also prone to aggregation.

Particular interest for the modification of cement concrete are nanopowders (graphite tube, aerosol etc.) And sols (siliceous, alumina) which are expedient to use as a component for the production of polyfunctional additives. In this regard, the aim of the work was to study the siliceous nano-additive together with concrete modifier effectiveness.

The article shows the influence of siliceous sol with superplasticizer on cement paste strength. The results of the study of the polyfunctional additives using siliceous on the structure cement system, and on physical and mechanical properties of heavy concrete are shown and thermographs of cement hydration products with their using are performed. The result of the tests is shown opportunity of using siliceous sol as a component of the complex concrete additives for performance enhancing.

Keywords: siliceous, concrete mix, structurization, polyfunctional additive, strength, heavy concrete.

Reference list

1. Korolev E.V. The Basic principles of practical nanotechnology in construction materials // Nanotechnologies v stroitelstve: nauchnyi internet journal, 2009, № 1. – P. 66-79.
2. Badretdinov I.R., Huzin A.F., Gabidoullin M.G., Rakhimov R.Z. Study of the effect additives KDU-1 modified carbon nanotube on physical-mechanical properties of high strength fiber-reinforced concrete // Izvestija KGASU, 2013, № 1 (27). – P. 182-191.
3. Puharenko Y.V., Staroverov D.V., Ryzhov D.I. Fulleroid carbon nanoparticles for modifying concrete // Technologija betonov, 2015, № 3-4 (104-105). – P. 40-43.

4. Jadvyga Keriene, Basic Kligys, Antanas Laukaitis, Grigory Yakovlev, Algimantas pokauskas, Marius Aleknevicius. The influence of multi-walled carbon nanotubes additive on properties of non-autoclaved and autoclaved aerated concretes//Construction and Building Materials, 2013, V. 49. – P. 527-535.
5. Khozin V.G., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K. The Overall concentration pattern of effects nanomodification building materials.// Stroitelnye materialy, 2015, № 2. – P. 25-33.
6. Korolev E.V. Estimation of the concentration of the primary nanomaterials for modification of construction composites // Nanotechnology v stroitelstve, 2014, № 6. – P. 31-34.
7. Kashapov R.R., Krasilnikova N.M., Khozin V.G., Shamin D.R., Galeev A.F. Complex additive on the basis of sodalitates mixture // Izvestija KGASU, 2015, № 2 (32). – P. 239-243.
8. Kashapov R.R., Krasilnikova N.M., Morozov N.M., Khozin V.G. Influence of complex additive on the hardening of cement stone // Stroitelnye materialy, 2015, № 5. – P. 27-30.
9. Timashev V.V. Selected works. Synthesis and hydration of binders. – M.: Nauka, 1986. – 424 p.
10. Larionova Z.M. Research methods of cement and concrete. – M.: Stroiizdat, 1970. – 160 p.