

УДК 666.965:541.182:621

*КОСМАЧЕВ ПАВЕЛ ВЛАДИМИРОВИЧ, аспирант,  
pvkosm@gmail.com*

*ДЕМЬЯНЕНКО ОЛЬГА ВИКТОРОВНА, аспирант,  
demyanenko.olga.v@gmail.com*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2,*

*ВЛАСОВ ВИКТОР АЛЕКСЕЕВИЧ, докт. физ.-мат. наук, профессор,  
rector@tsuab.ru*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2,*

*Томский политехнический университет,  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,*

*КОПАНИЦА НАТАЛЬЯ ОЛЕГОВНА, докт. техн. наук, профессор,  
kopanitsa@mail.ru*

*СКРИПНИКОВА НЕЛЛИ КАРПОВНА, докт. техн. наук профессор,  
nks2003@mail.ru*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

## **КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТА С НАНОДИСПЕРСНЫМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ**

Представлены результаты исследований по повышению прочности при сжатии цементного камня, модифицированного добавкой нанодисперсного диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ , полученного плазменным методом. Приведены технологические параметры получения наночастиц  $\text{SiO}_2$  с размерами частиц 10–300 нм, удельной поверхностью 32 м<sup>2</sup>/г. Для гомогенного распределения наночастиц  $\text{SiO}_2$  цемент с добавкой предварительно перемешивались в лабораторном смесителе гравитационного типа. Установлено, что добавка нанопорошка  $\text{SiO}_2$  повышает прочность цементного камня в ранние сроки твердения (1 сут) на 17,6 %, в поздние сроки (28 сут) на 69 % по сравнению с контрольными образцами. Методом рентгенофазового анализа определен состав новообразований в модифицированном цементном камне.

**Ключевые слова:** нанопорошок диоксида кремния; плазма; цементный камень.

*PAVEL V. KOSMACHEV, Research Assistant,  
pvkosm@gmail.com*

*OLGA V. DEM'YANENKO, Research Assistant,  
demyanenko.olga.v@gmail.com*

*Tomsk State University of Architecture and Building,  
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia,*

*VIKTOR A. VLASOV, DSc, Professor,  
rector@tsuab.ru*

*Tomsk State University of Architecture and Building,  
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia,*

*National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634000, Russia,*

NATAL'YA O. KOPANITSA, DSc, Professor,  
kopanitsa@mail.ru

NELLY K. SKRIPNIKOVA, DSc, Professor,  
nks2003@mail.ru

Tomsk State University of Architecture and Building,  
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia

## COMPOSITE MATERIALS BASED ON CEMENT WITH NANODISPERSED SILICON DIOXIDE

The paper deals with the improvement of compressive strength of cement brick modified by nanodispersed SiO<sub>2</sub> particles obtained by a plasma method. Operational parameters are determined for the production of 10–300 nm SiO<sub>2</sub> nanoparticles with the specific surface of 32 m<sup>2</sup>/g. For the homogeneous distribution of SiO<sub>2</sub> nanoparticles, cement brick modified with the additive, was premixed in a laboratory mixer of gravitational type. It is shown that at early stages of hardening (1 day), SiO<sub>2</sub> additive increases the strength of cement brick by 17.6 %, while at later stages (28 days) this increase is 69 %. The X-ray phase analysis is used to investigate the composition of new phases in modified cement brick.

**Keywords:** silicon dioxide nanopowder; plasma; cement brick.

### Введение

В настоящее время актуальными исследованиями в России и за рубежом являются получение различных форм нано-SiO<sub>2</sub> и обоснование областей его применения. Одно из направлений использования наномодификаторов – это производство композиционных материалов на основе цемента с улучшенными эксплуатационными свойствами [1]. Известны исследования свойств цементных систем с добавками фуллероидного типа. Влияние углеродных наночастиц обусловлено их воздействием на воду затворения [2]. Недостаточными являются исследования об изменении свойств цементного камня, образующегося в результате накопления продуктов гидратации клинкерных минералов в присутствии оксидных наномодификаторов, схожих с продуктами их гидратации (например, нанодисперсный диоксид кремния, полученный плазменным методом).

Целью работы является исследование влияния добавки нанодисперсного диоксида кремния, полученного плазменным методом, на прочностные свойства цементного камня.

### Получение нанопорошка SiO<sub>2</sub>

Одним из наиболее эффективных способов получения нанопорошка SiO<sub>2</sub> является плазменный метод [3, 4]. Высокие температуры (до 5000 К) позволяют использовать в качестве сырья практически любые материалы, в том числе и природного происхождения. В рамках настоящей работы для получения нанопорошка в качестве сырья использовался диатомит Камышловского месторождения Свердловской области в России.

Общий вид плазменной установки для получения нанопорошка диоксида кремния представлен на рис. 1.

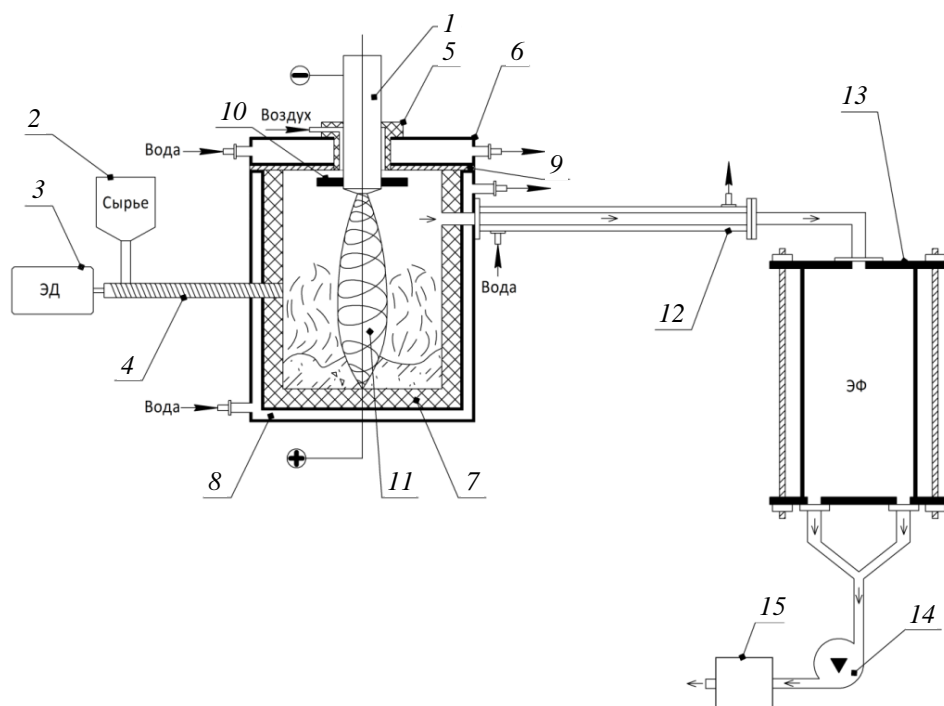


Рис. 1. Схема плазменной установки для получения нанопорошка диоксида кремния из природных высококремнеземистых сырьевых материалов:

1 – плазматрон; 2 – воронка для подачи сырья; 3 – электродвигатель; 4 – шнековый дозатор; 5 – изолятор; 6 – крышка реактора; 7 – графитовый анод; 8 – водоохлаждаемый реактор; 9 – изолятор; 10 – защитная бленда плазматрона; 11 – плазменная дуга; 12 – теплообменник; 13 – электрофильтр; 14 – вентилятор откачки; 15 – воздушный фильтр

Представленная установка состоит из генератора низкотемпературной плазмы электродугового разряда – плазматрона 1, инициирующего плазменную дугу 11 внутри водоохлаждаемого реактора 8. В реакторе расположен графитовый тигель 7, который служит анодом плазменной дуги. В боковую стенку реактора через отверстие вмонтировано устройство подачи сырьевого материала, состоящее из шнекового дозатора 4 с воронкой 2 и электропривода 3. Сырьевой высококремнеземистый материал после предварительной подготовки (помол, просев до фракции не более 1–2 мм и сушка при температуре 115–120 °С в течение 12 ч с целью удаления содержащейся влаги) подается через воронку. Под действием плазмы сырье сублимируется и переходит в газовую фазу, которая проходит через теплообменник 12 и подвергается закалке с последующим образованием наночастиц. Целевой продукт осаждается в электрофильтре 13. Вентилятор 14 направляет поток газовой фазы в системе.

Таким образом, в основу работы экспериментальной установки для получения нанопорошка диоксида кремния положен процесс сублимации используемого твердофазного сырья под действием низкотемпературной плазмы дугового разряда, его последующая конденсация из газовой фазы и формирование наночастиц целевого продукта.

### Материалы и методы

С целью изучения морфологии полученного в плазменной установке продукта применялся метод просвечивающей электронной микроскопии. Проба нанопорошка исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе CM 12 (Philips, Нидерланды), 120 кэВ. Предварительно образец порошка диспергировался в спирте с использованием ультразвуковой ванны. Полученная дисперсия наносилась на медную сетку для микроскопии с аморфной пленкой углерода на поверхности и затем высушивалась. Микрофотография нанопорошка SiO<sub>2</sub>, полученного плазменным методом, представлена на рис. 2.

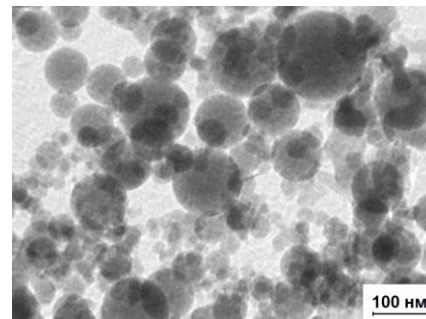


Рис. 2. Микрофотография нанопорошка SiO<sub>2</sub>

Как видно из рисунка, наночастицы диоксида кремния характерной сферической формы, полидисперсного распределения по размерам представлены в виде агломератов. На основании полученных микрофотографий проводилось построение диаграммы распределения наночастиц по размерам, по данным не менее чем для 1000 частиц с использованием программного обеспечения iTEM (Olympus, Japan). Статистическая диаграмма распределения по размерам представлена на рис. 3.

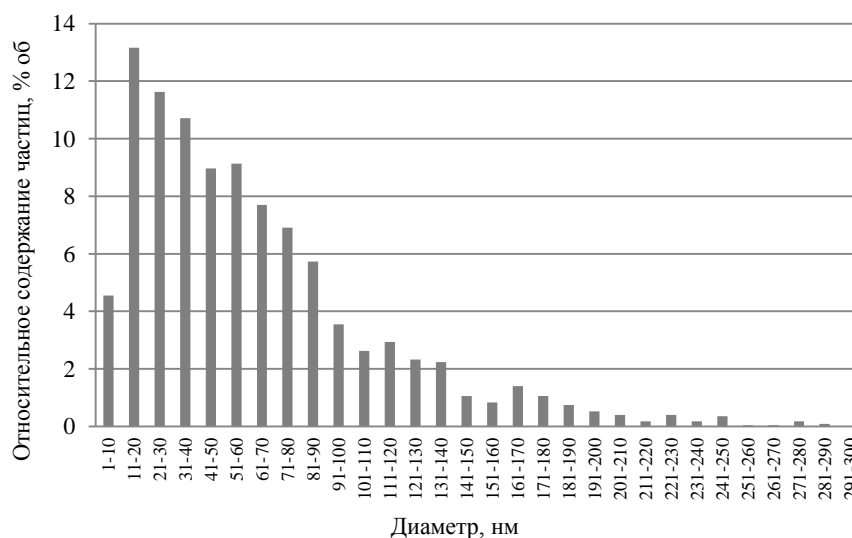


Рис. 3. Диаграмма распределения наночастиц SiO<sub>2</sub> по размерам

Как видно из диаграммы, наночастицы полученного нанопорошка имеют распределение по размерам в диапазоне от 10 до 300 нм, но наибольшее их количество (82 % об.) имеют размеры до 100 нм. Пик распределения приходится на частицы размерами 11–20 нм (13 % об.).

Для оценки влияния наночастиц на свойства цементного камня использовался портландцемент ПЦ 400 Д0, ЦЕМ I (ГОСТ 31108–2003) на основе клинкера с содержанием  $C_3S = 55\text{--}58\%$ ,  $C_3A = 4,9\text{--}5,1\%$ ,  $C_2S = 30\text{--}33\%$ ,  $C_4AF = 10\text{--}12\%$ . Состав нанопорошка определяли методом РФЭС на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре AXIS Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd, Великобритания). Для определения удельной поверхности материалов применялась установка NOVA 2200 (Quantachrome instruments, США) согласно теории БЭТ-анализа [5]. Элементный состав нанодисперсного диоксида кремния представлен в табл. 1.

Таблица 1

**Элементный состав нанодиоксида кремния**

Элемент	% по массе
O	$59,78 \pm 0,06$
Si	$36,45 \pm 0,05$
C	$1,63 \pm 0,02$
Fe	$0,84 \pm 0,01$
Na	$0,61 \pm 0,01$
K	$0,70 \pm 0,01$

Данные о среднем размере и удельной поверхности используемых материалов представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Размерная характеристика материалов**

Характеристика	Материал	
	Портландцемент	Нано-SiO <sub>2</sub>
Средний размер частиц	10 мкм	10–300 нм
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	0,36	32

Для гомогенного распределения наночастиц в объеме цементного теста цемент с добавкой предварительно перемешивали в лабораторном смесителе гравитационного типа «Турбула» при частоте вращения 42 об/мин 5 мин. После чего полученная смесь затворялась водой. Исследования проводились на стандартных образцах – кубиках размером 20×20×20 мм, изготовленных из цементного теста нормальной плотности. Содержание добавки нанодиоксида кремния варьировалось от 0,01 до 0,03 % от массы цемента. Образцы после формования твердели в нормальных условиях ( $T = 18\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $W = 90\text{--}100\%$ ).

**Обсуждение результатов**

Прочность при сжатии образцов оценивалась через 1, 7, 28 сут твердения. В каждой серии испытывалось по 5 образцов, средние значения результатов представлены в табл. 3.

Таблица 3

## Прочностные показатели образцов

Серия	SiO <sub>2</sub> , % от Ц	В/Ц	Прочность при сжатии, МПа		
			1 сут	7 сут	28 сут
1	–	0,26	34	38,7	43,2
2	0,01	0,27	34	41,3 (+ 6,7 %)	55,1 (+ 27,5 %)
3	0,02	0,271	35 (+ 15,5 %)	44,7 (+ 15,5 %)	49,9 (+ 15,6 %)
4	0,03	0,273	40 (+ 17,6 %)	52,1 (+ 32,6 %)	73,1 (+ 69,2 %)

Из данных табл. 3 видно, что введение добавки 0,01 % приводит к повышению прочности цементного камня только в поздние сроки твердения (28 сут) на 27,5 %. Добавка нанодиоксида кремния в количестве 0,03 % от массы цемента на всех стадиях твердения существенно повышает прочность цементного камня от 17,6 % в первые сутки до 69 % в 28 сут.

Полученные результаты можно связать, предположительно, с высокой пуццолановой активностью нанокремнезема в цементной матрице. Для подтверждения данной гипотезы исследован фазовый состав цементного камня и определена степень его гидратации. Дифрактограммы снимались на дифрактометре XRD-6000 на CuK $\alpha$ -излучении (рис. 4, 5). Анализ фазового состава цементного камня, проведенный с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF-4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDERCELL 2.5, позволил установить особенности формирования структуры и состава цементного камня с добавкой нанодиоксида кремния, полученного плазменным методом.

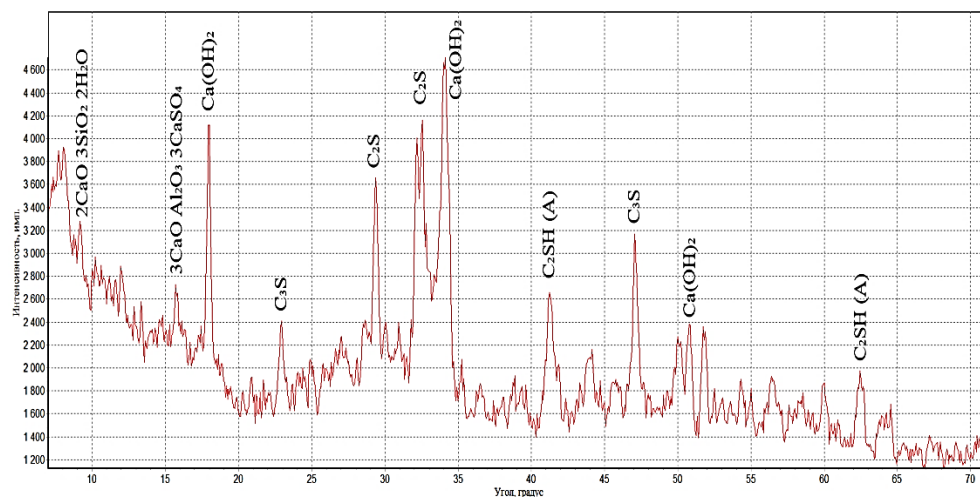


Рис. 4. Дифрактограмма цементного камня на 28 сут твердения: контрольный образец

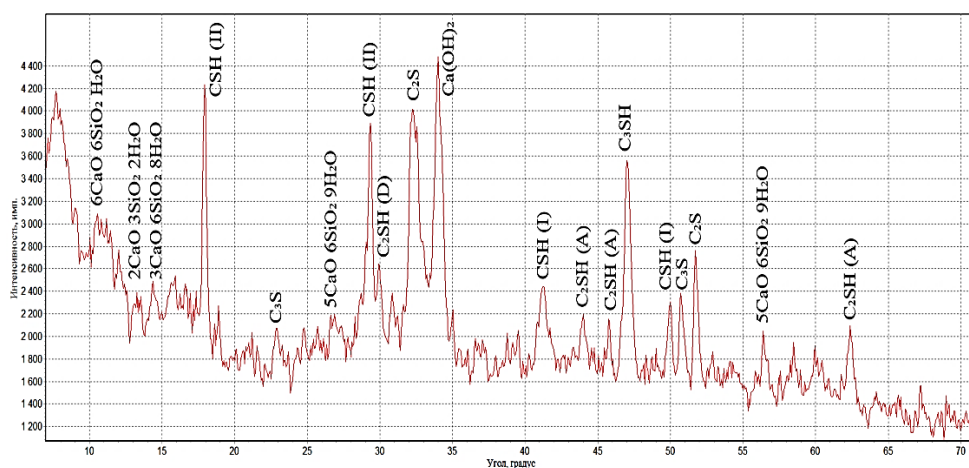


Рис. 5. Дифрактограмма цементного камня на 28 сут твердения: Ц + nano-SiO<sub>2</sub>

Модифицирование цементного камня добавкой nano-SiO<sub>2</sub> обеспечивает формирование стабильных гидросиликатов кальция ( $d/n = 8,5; 7,31; 6,61; 3,33; 3,04 \text{ \AA}$ ), низкоосновных гидросиликатов кальция типа C-S-H ( $d/n = 4,94; 2,92; 2,18; 2,06; 1,98; 1,82 \text{ \AA}$ ), способствует аморфизации структуры цементного камня, что подтверждается на дифрактограммах повышенным фоном в области малых углов и снижением интенсивности пиков кристаллических фаз Ca(OH)<sub>2</sub> ( $d/n = 4,9; 2,63; 1,79; 1,48 \text{ \AA}$ ).

### Выводы

Проведенными исследованиями установлено, что при переработке природного диатомита в плазменной установке возможно получать наноразмерный порошок диоксида кремния с удельной поверхностью 32 м<sup>2</sup>/г и распределением частиц от 10 до 300 нм. Введение в цементную композицию наноразмерного порошка диоксида кремния способствует накоплению основных клинкерных минералов в процессе гидратации цементного камня и появлению дополнительных центров кристаллизации, что обеспечивает существенное повышение прочности цементного камня и возможность снижения его содержания в композиционных материалах (растворах, бетонах). Таким образом, исследования в данном направлении являются перспективными.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Копаница, Н.О. Применение нанодисперсного кремнезема в производстве строительных смесей / Н.О. Копаница, Ю.С. Саркисов, О.В. Демьяненко // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2016. – № 5. – С. 140–150.
2. Саркисов, Ю.С. О некоторых аспектах применения наноматериалов и нанотехнологий в строительстве / Ю.С. Саркисов, Н.О. Копаница, А.В. Касаткина // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2012. – № 4. – С. 226–234.
3. Космачев, П.В. Исследование структуры и свойств нанопорошка SiO<sub>2</sub> полученного плазменным методом из природных сырьевых материалов / П.В. Космачев, В.А. Власов, Н.К. Скрипникова // Изв. вузов. Физика. – 2017. – Т. 60. – № 2. – С. 46–50.

4. Свойства аморфного нанопорошка диоксида кремния, полученного импульсным электронным испарением / В.Г. Ильвес, М.Г. Зуев, С.Ю. Соковин, А.М. Мурзакаев // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – № 12. – С. 2439–2445.
5. Brunauer, S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // Journal of American Chemical Society. – 1938. – № 60 (2). – P. 309–319.

## REFERENCES

1. Kopanitsa N.O., Sarkisov Yu.S., Dem'yanenko O.V. Primenenie nanodispersnogo kremnezema v proizvodstve stroitel'nykh smesey [Nanodispersed silicon dioxide used in the production of mix mortars]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2016. No. 5. Pp. 140–150 (rus)
2. Sarkisov Yu.S., Kopanitsa N.O., Kasatkina A.V. O nekotorykh aspektakh primeneniya nanomaterialov i nanotekhnologii v stroitel'stve [Some aspects of construction use of nanomaterials and nanotechnologies]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2012. No. 4. Pp. 226–234. (rus)
3. Kosmachev P., Vlasov V., Skripnikova N. Issledovanie struktury i svoystv nanoporoshka SiO<sub>2</sub> poluchennogo plazmennym metodom iz prirodnykh syr'evykh materialov [Structure and properties of SiO<sub>2</sub> nanopowder obtained from high-silica raw materials by plasma method]. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2017. No. 60 (2). Pp. 46–50. (rus)
4. Ilves V., Zuev S., Sokovin A., Murzakaev A. Svoystva amorfnoho nanoporoshka dioksida kremniya, poluchennogo impul'snym ispareniem [Properties of amorphous silicon dioxide nanopowder obtained by pulsed electron evaporation]. *Fizika tverdogo tela*. 2015. No. 57 (12). Pp. 2439–2445. (rus)
5. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of American Chemical Society*. 1938. No. 60 (2). Pp. 309–319.