

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI:10.12737/article_5bf7e352d68e96.02791207

^{1,2}Флорес-Вивиан И.,^{1,3}Прадотто Р.,⁴Моини М.,^{1,5*}Кожухова М.И.,
⁶Потапов В.В.,¹Соболев К.Г.

¹Университет Висконсин-Милуоки, штат Висконсин
Р.О. Вох 413, Милуоки, WI 53201, США

²Автономный университет штата Нуэво Леон
Мексика, 66455, штат Нуэво-Леон

³Бандунгский Технологический Институт
Индонезия, Западная Ява, Бандунг, Алан Ганеша, 10

⁴Университет Пёрдью

Восточный Лафайет, штат Индиана, 47907, США

⁵Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46

⁶Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения
Российской академии наук (НИГТЦ ДВО РАН)

Россия, Петропавловск-Камчатский, ш. Северо-Восточное, 30

*E-mail: kozhuhovamarina@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ SiO₂-НАНОЧАСТИЦ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. В данной статье рассмотрен эффект введения наночастиц SiO₂ в цементные системы на регулирование реологических свойств, повышение реакционной способности цементирующих систем, а также улучшение прочностных характеристик и долговечности цементобетонных композитов. В работе были использованы наночастицы SiO₂, полученные путем сверхтонкой мембранной фильтрации из гидротермальных растворов или методом криохимической вакуум-сублимационной сушки; растворы, обогащенные SiO₂ средой, полученные из скважин Мунтовской гидротермальной станции (Дальний Восток). Структурные характеристики изучаемых наночастиц SiO₂ были исследованы с помощью РЭМ и ИК-спектроскопии. Химические характеристики, а также композиционный состав наночастиц был исследован с помощью РФА-анализа. Показатели удельной поверхности были изучены методом азотной адсорбции БЭТ. На основании проведенного исследования было установлено, что введение гиперпластификатора на основе поликарбоксилата совместно с обработкой ультразвуком может значительно облегчить равномерное распределение наночастиц в водной среде. Установлено, что введение наночастиц SiO₂ снижает водоотделение свежеприготовленной смеси, а также повышает прочностные показатели цементобетонов.

Ключевые слова: наночастицы SiO₂, сверхтонкая фильтрация, криохимическая вакуум-сублимационная сушка, портландцемент, тепловыделение при гидратации, удобоукладываемость, предел прочности при сжатии.

Введение. Задачи улучшения качественных характеристик бетона всегда являются актуальными и могут быть решены на различных размерных уровнях (рис. 1). На макроуровне широко применяется метод оптимизации мелкого и крупного заполнителей с целью снижения количества вяжущего компонента [1–6], а также для повышения характеристик бетонной смеси [7]. Также, введение воздухововлекающих добавок и контроль поровой структуры, как правило, обеспечивает повышение стойкости бетона при циклическом замораживании-оттаивании. Введение микродисперсных химически активных минеральных порошков позволяет регулировать свойства бетона на субмикронном и микронном уровнях, в результате чего обеспечивается набор прочности в более поздние сроки твердения за счет протека-

ния пуццолановых реакций и, как следствие, повышенная долговечность цементобетонов [8]. Эффективным инструментом регулирования свойств на наноуровне является введение в состав бетона различных наноматериалов в виде порошков, фибр и волокон. Огромный интерес вызвало применение наночастиц диоксида кремния SiO₂ в цементобетонных композитах, поскольку был обнаружен их многосторонний положительный эффект. Основываясь на более ранние исследования [4, 5], nano-SiO₂ выступает в качестве модификатора реологических свойств, позволяет повысить реакционную способность микродисперсных минеральных порошков, а также способствует повышению прочностных характеристик и показателей долговечности в цементобетонах.

В последние десятилетия, для повышения прочностных показателей, а также долговечности цементобетона, учеными широко применяются наночастицы SiO_2 [1–3, 9]. Группой ученых [1] был проведен ряд исследований, связанных с изучением влияния коллоидного оксида кремния на процессы гидратации минералов протландцемента алита: $(\text{Ca}_3\text{SiO}_5)$ [9] и белита ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$). В ходе исследований было обнаружено, что при-

сутствие наночастиц в системе позволяет ускорить процессы формирования геля гидросиликатов кальция (C-S-H) в течение 24 часов, особенно, при более высоких дозировках нано- SiO_2 . Коллепади и др. [2] разработали составы самоуплотняющегося бетона с содержанием нано- SiO_2 в качестве модификатора вязкости и пуццолановой добавки, которые обладают низкими показателями тепловыделения при гидратации.

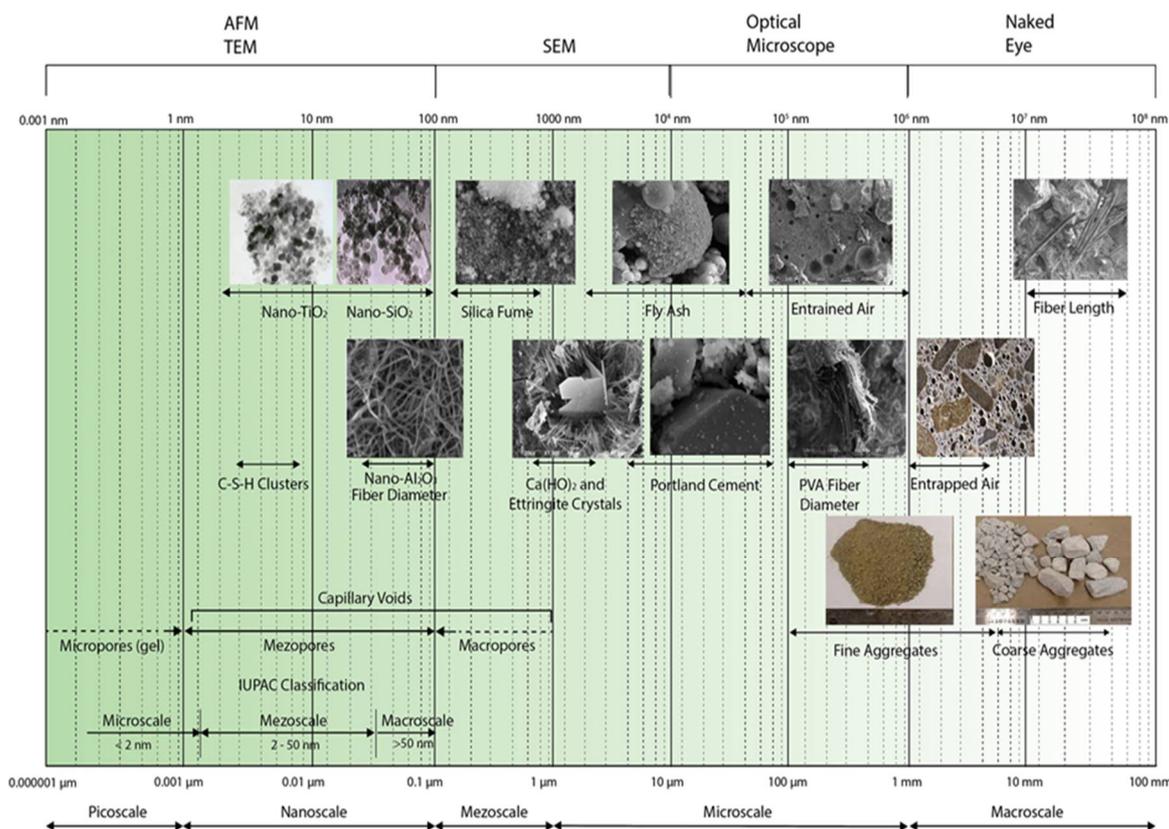


Рис. 1. Размерная шкала в бетоноведении [3]

Также было доказано, что введение нано- SiO_2 в состав литых или самоуплотняющихся бетонов значительно сокращает риск расслоения и водоотделения свежеприготовленной бетонной смеси. Исследования влияния нано- SiO_2 на формирование портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ показали, что введение нанодобавки позволяет снизить объемное количество, а также размер новообразований портландита, формирующихся в межконтактной зоне, способствуя быстрому набору прочности на ранних сроках твердения [3].

Однако, несмотря на достаточно впечатляющие результаты исследований цементобетонов с использованием наночастиц, их применение в строительной индустрии на сегодняшний день остается ограниченным ввиду высокой стоимости их производства.

Более дешевой и доступной альтернативой наночастиц SiO_2 является коллоидный раствор нанокремнезема, получаемый в результате гидротермальных процессов в земной коре, которые являются одним из широко используемых нетрадиционных источников энергии в виде высокотемпературного пара и воды. Геотермальная станция работает по следующему принципу (рис. 2): поток горячей воды, поднимаясь к поверхности, испаряется, образуя пары, которые направляются к турбинам и генератору с последующей выработкой энергии. Далее, в камере охлаждения пар конденсируется в воду, насыщенную ионами минералов, включая нанокремнезем, который, в последующем, может быть обогащен и пригоден для промышленного применения [12].



Рис. 2. Процесс экстракции гидротермальных растворов как прекурсоров наночастиц SiO₂

В данной работе, наночастицы SiO₂ были получены путем ультратонкой мембранной фильтрации и изучены на предмет их поведения в цементобетонных композитах. Гидротермальные растворы наночастиц SiO₂ были получены из скважин Мутновской геотермальной станции (Дальний Восток, РФ). Использование гидротермальных растворов, как относительно дешевого природного прекурсора для производства нанокремнезема может в значительной степени снизить стоимость, производства и применения наноматериалов [14].

Методология. Используемые в работе наночастицы SiO₂ были получены из гидротермальных растворов в форме кремниевой кислоты H₄SiO₄. Следует отметить, что в составе необогащенных гидротермальных растворов помимо

нано-SiO₂ был обнаружен ряд других веществ, приведенных в таблице 1. В последствии, нанодисперсные порошки были получены из растворов удалением избыточной воды путем фильтрации через мембрану или методом криохимической вакуум-сублимационной сушки с применением жидкого азота [14, 15]. В данной работе использовались 3 типа наночастиц, обогащенных из гидротермальных растворов, один из которых получен путем ультратонкой мембранной фильтрации в форме золь-геля (образец MB), два других в виде сухих порошков (ТВ и N2) проведены методом сублимационной сушки в жидком азоте. Также, с целью сравнения, использовались существующие на рынке наночастицы SiO₂ Cembinder-8 (CB8) производства Eka Chemicals, США.

Таблица 1

Химический состав гидротермальных растворов [18]

Компонент	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ^{x+}	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₃ BO ₃	SiO ₂
Концентрация, мг/л	282	48,1	1,5	2,8	4,7	<0,1	<0,1	251,8	220,9	45,2	61,8	91,8	780

Микроструктурные характеристики исследуемых наночастиц были изучены с помощью метода азотной адсорбции БЭТ (табл. 2) и РФА-

анализа, а также с помощью сканирующей электронной микроскопии РЭМ (рис. 3), результаты которых подтверждают наличие аморфной структуры у исследуемых наночастиц.

Таблица 2

Характеристики наночастиц SiO₂

Внешний вид образца	Маркировка	Концентрация твердой фазы, %	Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г
Контроль	CB8	52	61
Золь	MB	35	352
Порошок	TB	100	43
	N2	100	228

В качестве вяжущего для приготовления цементобетонных образцов в работе использовался портландцемент СЕМ I 45.5 производства Lafarge, США (табл. 3, 4). В качестве пластифицирующего модификатора был выбран гиперпластификатор Megapol GURS-AC на основе эфира

поликарбоксилата (производитель Handy Chemicals, США). При производстве бетонных образцов в качестве заполнителя применялся стандартный фракционированный песок производства Ottawa Silica, а также деонизированная вода использовалась в качестве воды затворения.

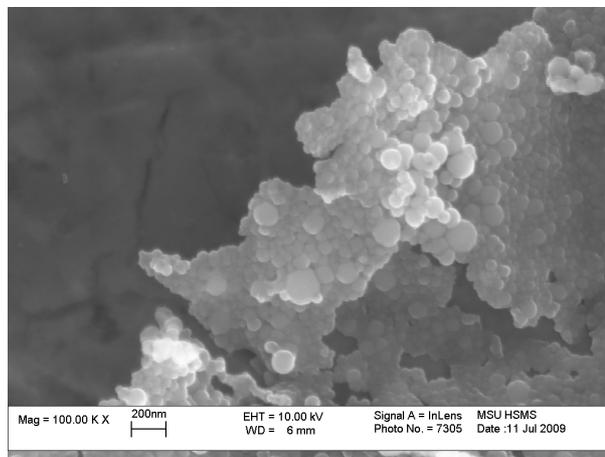
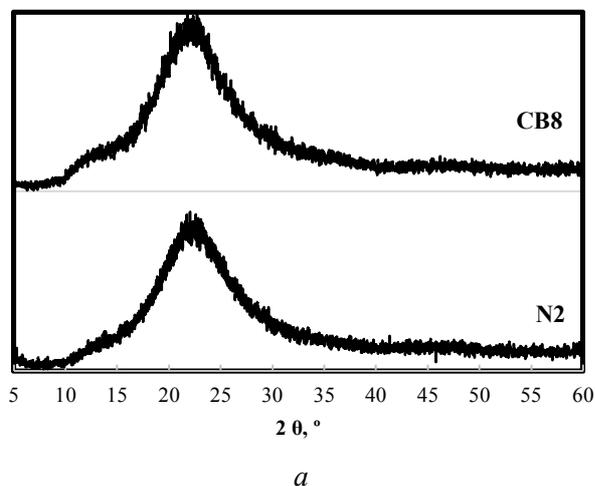


Рис. 3. РФА-спектр (а) и микроструктуры (б) нанопорошка SiO₂ марки N2

Таблица 3

Химический состав ПЦ

Химический состав	Данные согласно стандарту ASTM C150, %	Экспериментальные данные
SiO ₂	-	19,8
Al ₂ O ₃	-	4,9
Fe ₂ O ₃	-	2,8
CaO	-	63,2
MgO	≤6,0	2,3
SO ₃	≤3,0	2,9
п.п.п.	≤3,0	2,8
Na ₂ O	-	0,2
K ₂ O	-	0,5
CO ₂	-	1,3
C ₃ S	-	54,7
C ₂ S	-	15,5
C ₃ A	-	8,4
C ₄ AF	-	8,4
Na ₂ O	≤0.6	0,57

Таблица 4

Физические свойства ПЦ

Свойства	Данные согласно стандарту ASTM C150	Экспериментальные данные
Плотность, г/см ³	-	3,2
Сроки схватывания, мин		
начало	≥45	165
конец	≤375	257
Предел прочности при сжатии, МПа		
1 сутки	-	12,1
3 суток	12.0	21,7
7 суток	19.0	28,3
28 суток	28.0	36,5

Диспергация частиц нанокремнезема производилась с помощью ультразвукового устройства Hielscher UIP1000hd в присутствии гиперпластификатора.

Учитывая тот факт, что гидратация цемента – это экзотермический процесс, который интенсифицируется в присутствии химических и минеральных активных добавок, в работе производился мониторинг выделения теплоты гидратации для всех образцов в течение 72 часов при температуре 21±1 °С с помощью калориметра

TAM Air (TA Instruments, США). Выходные данные прибора оценивались на предмет времени начала и конца схватывания, прироста ранней прочности, а также влияния наночастиц. Считается, что время начала схватывания происходит, когда изотермическая кривая начинает расти от 0 в сторону положительных значений, а время конца схватывания будет достигнуто в первой точке перегиба параболической кривой [20].

Приготовленные цементобетонные составы также испытывались на удобоукладываемость (согласно стандарту ASTM C1437, 2007) [21],

предел прочности при сжатии и на растяжение при изгибе (согласно стандартам ASTM C109, 2007 и IS 5816) [20–25].

Основная часть. Для диспергации частиц нанокремнезема пластифицирующий модификатор был предварительно смешан с водой до образования гомогенного раствора. Полученный водный раствор затем был подвержен двух стадийной ультразвуковой обработке в течение 30 секунд для достижения более полного распределения модификатора. Далее, частицы нанокремнезема вводились в раствор и подвергались ультразвуковой обработке в течение 6 минут. С целью предотвращения перегрева, емкость с диспергируемым раствором была помещена в контейнер с периодически циркулируемыми холодной водой и льдом.

В процессе приготовления, часть от общего объема гиперпластификатора растворили в 2/3 частях воды с последующим добавлением (при необходимости) в раствор наночастиц SiO_2 (CB8) и интенсивным перемешиванием в течение 3 минут.

Процесс приготовления контрольных составов цементобетонных образцов сопровождался постепенным введением в смеситель цемента и мелкого заполнителя с последующим перемешиванием всех ингредиентов в течение 1 минуты. Затем, приготовленный заранее водный раствор нанокремнезема вводился в бетонную смесь с последующим 3-х минутным перемешиванием. После этого, в систему вводилось оставшееся количество воды (при необходимости, с содержанием дополнительного количества гиперпластификатора) и, затем, бетонная смесь подвергалась перемешиванию еще 3 минуты. Таким образом, общее время перемешивания составило 6 минут.

В рамках исследования дозировка всех видов нанокремнезема была постоянной и составила 0,25 % от массы цемента (по сухому веществу) для обеспечения возможности сравнения характеристик цементобетонов контрольных составов и с содержащих наночастицы SiO_2 . В/Ц и Ц/П соотношения приняты 0,3 и 1, соответственно, с дозировкой гиперпластификатора 0,15 от массы цемента (по сухому веществу).

Свойства свежеприготовленных цементобетонных смесей.

Удобоукладываемость цементобетонной смеси определялась для всех составов, результаты которых приведены в таблице 5. Контрольный состав, наряду с другими исследуемыми аналогами, показал наиболее высокие значения. Введение водной дисперсии нанокремнезема при дозировке 0,25 % оказало значительное влияние на реологические характеристики цементобетон-

ных смесей. Согласно данным азотной адсорбции БЭТ, нанокремнезем марки CB8, который часто используется в качестве модификатора вязкости, обладает минимальным значением удельной поверхности среди остальных (табл. 2). Несмотря на это, наночастицы хорошо диспергируются в воде и имеют высокую водопотребность, что является причиной более низкой удобоукладываемости растворов при одинаковом В/Ц для всех составов мелкозернистого бетона. Наночастицы кремнезема марки ТВ в виде порошка продемонстрировали наименьший эффект на удобоукладываемость. Скорее всего, это связано с малой площадью удельной поверхности. Необходимо отметить, что наночастицы марки N2 в большей степени сказываются на показателях водопотребности по сравнению с остальными исследуемыми наночастицами SiO_2 . Высокое значение удельной поверхности, а также повышенная степень агломерации и, поэтому, слабая дисперсионная способность могут быть причиной незначительного снижения водопотребности растворов с содержанием добавки N2. Ввиду максимальной, среди остальных видов наночастиц, удельной поверхности добавки MB, теоретически, бетонные растворы с ее содержанием обеспечивают наиболее низкие показатели по удобоукладываемости. Однако, по результатам эксперимента, данное предположение не подтвердилось.

Кинетика гидратации цементобетонных растворов.

Влияние частиц нанокремнезема ТВ, MB, N2 и CB8, полученных из гидротермальных растворов, на кинетику гидратации цементобетонных смесей была изучена путем мониторинга теплоты гидратации в изотермальном калориметре, используя в сравнительных целях контрольный состав (рис. 5). Выходные данные калориметра использовались для определения сроков схватывания, а также количества тепла, выделившегося во время гидратации (табл. 5).

Из таблицы 5 видно, что введение нано- SiO_2 марок MB и N2 в цементную систему инициирует сокращение сроков схватывания из-за ускоренной кинетики гидратации. В свою очередь, содержание добавок CB8 и ТВ, наоборот, приводит к увеличению этого показателя.

Для контрольного состава, а также для состава, содержащего добавки СВ в цементобетонном растворе, первый и второй пики тепловыделения, которые характеризуют гидратацию алита и алюмината кальция, были отмечены в возрасте 10,5 и 14 часов после водозатворения (рис. 5, 6).

По данным тепловыделения (рис. 5, 6) было выявлено, что введение порошкообразных наночастиц N2 и ТВ оказывают значительный эффект

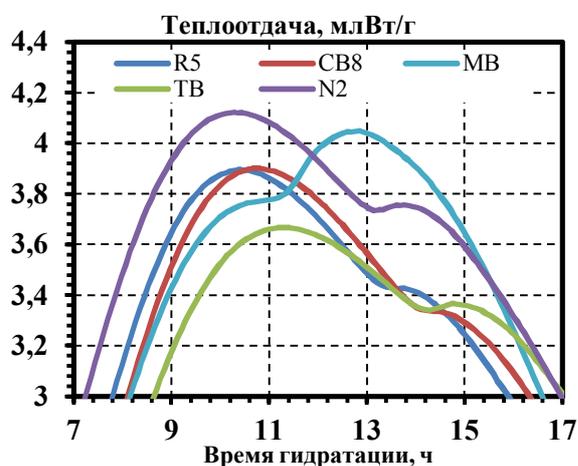
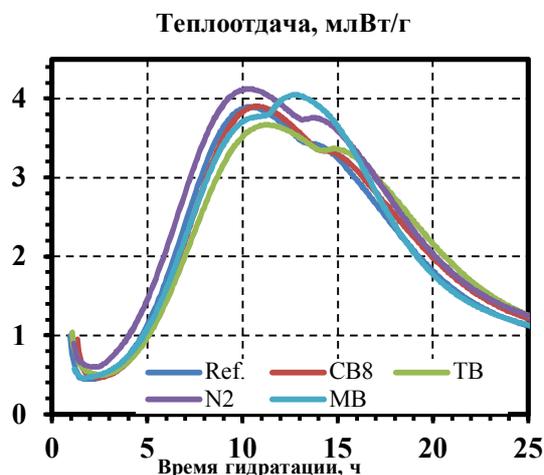
на теплоту гидратации. Так, наночастицы N2 стимулируют значительное тепловыделение. Увеличение скорости гидратации алита C_3S может быть связано с высокой активной удельной поверхностью частиц нанодобавки, что, в свою очередь, ведет к ускорению процессов формирования геля гидросиликатов кальция (C-S-H). Таким образом, введенные наночастицы также играют роль центров кристаллизации. Для составов с содержанием добавки N2 первый и второй пики тепловыделения, относящиеся к гидратации алита (C_3S) и алюмината кальция (C_3A), были зафиксированы после 10 и 14 часов затворения цементной системы водой (рис. 6). Для составов, содержащих

нанодобавку N2, скорость выделения тепла в среднем на 5 % выше, чем для композиции с содержанием нанодобавки СВ, как приведено в таблице 4. Для растворов с содержанием наночастиц ТВ первый пик алита был обнаружен после 11,3 часов и второй пик алюмината кальция – после 15 часов твердения. Следует также отметить, что введение золя наночастиц МВ привело к замедлению гидратации алита, но, в тоже время, ускорению гидратации алюминатов кальция. В дополнении к тому, для данного состава было отмечено сокращение сроков схватывания в сравнении с контрольным составом.

Таблица 5

Влияние nano-SiO₂ на кинетику гидратации цементобетонных растворов

Образец	Удобукладываемость, %	Сроки схватывания, мин		Максимальная теплоотдача				Энергия гидратации, Дж/г	
		начало	конец	C ₃ S		C ₃ A		24 ч	Σ
				Теплота гидратации, мВт/г	Время гидратации, ч	Теплота гидратации, мВт/г	Время гидратации, ч		
Контроль	95	102	408	3,90	10,5	3,43	13,7	126	170
СВ8	79	132	420	3,90	10,7	3,33	14,4	130	170
МВ	83	102	396	3,77	10,8	4,14	12,9	132	175
ТВ	93	150	420	3,66	11,3	3,36	14,8	126	166
N2	71	132	384	4,12	10,3	3,75	13,8	142	178

Рис. 5. Влияние nano-SiO₂ на тепловыделение цементобетонных растворовРис. 6. Смещение скачков тепловыделения при гидратации алита и алюмината кальция при введении nano-SiO₂*Анализ механических характеристик.*

Характеристики прочности на сжатие и изгиб для цементобетонных растворов с содержанием наночастиц SiO₂, испытанных в разные сроки твердения, приведены на рисунке 8. В 28-суточном возрасте образцы, содержащие наночастицы SiO₂ марки МВ, показали самую высокую прочность на сжатие, которая составила 110 МПа. За первые сутки, образцы с добавками

МВ и N2 продемонстрировали некоторое повышение прочности, что соответствует 12 %-му и 19 %-му повышению прочностных показателей в сравнении с контрольным составом, соответственно.

Выводы. На основании результатов проведенного исследования можно сделать вывод о том, что использование наночастиц SiO₂, полученных из гидротермальных растворов в составе

цементобетонов, позволяет значительно улучшить ряд их характеристик.

Методом рентгеновской дифракции, а также с помощью электронной микроскопии было выявлено, что наночастицы SiO_2 имеют аморфную или рентгеноаморфную структуру, что позволяет судить об их высоком реакционном потенциале.

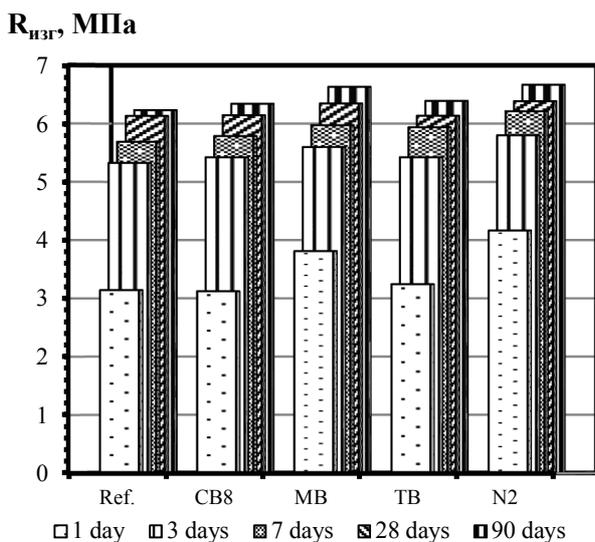
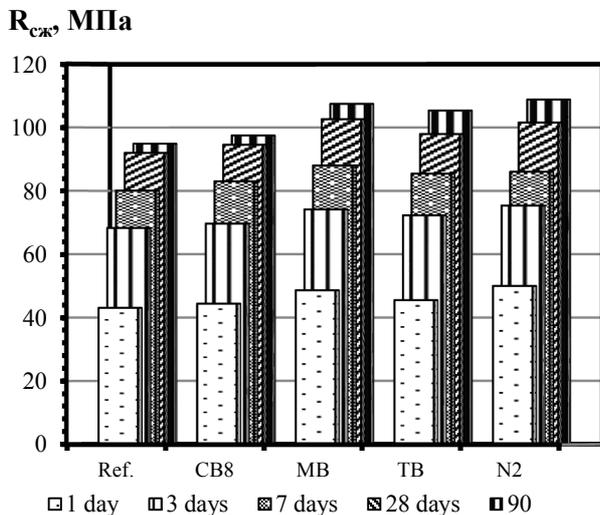


Рис. 8. Прочностные характеристики цементобетонных растворов с содержанием nano-SiO_2

Скорость гидратации цемента увеличивается за счет хорошо развитой удельной поверхности nano-SiO_2 и их хорошей дисперсионной способности в водных системах. Скорость гидратации алита C_3S может быть напрямую связана с площадью активной удельной поверхности наночастиц. По результатам исследований установлено, что развитая удельная поверхность частиц нанокремнезема, которые могут служить центрами кристаллизации, способствует ускорению формирования C-S-H геля, ввиду того, что более мелкие частицы реагируют гораздо активнее, по сравнению с более крупными. Это заключение

объясняет тот факт, что при введении nano-SiO_2 в цементную систему наблюдается сокращение сроков схватывания из-за ускоренной кинетики гидратации.

Добавки нанокремнезема в форме порошка имеют более развитую удельную поверхность, и, таким образом, способствуют ускорению гидратационных процессов цемента, что приводит к раннему набору прочности.

Также следует отметить, что наночастицы SiO_2 , являясь пуццолановым компонентом, участвуют в пуццолановых реакциях на более поздних сроках твердения и могут служить в качестве модификаторов структуры и морфологии продуктов C-S-H . Как результат подобной модификации – более плотная структура и повышенные механические свойства цементобетонов.

Введение нанокремнезема при достаточно малой дозировке (до 0,25 % от массы ПЩ) в комбинации с 0,15 % гиперпластификатора обеспечивает до 10 % прироста прочности цементобетонов в любом возрасте твердения.

Источник финансирования. Программа развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова с использованием оборудования на базе Центра Высоких Технологий, БГТУ им. В.Г. Шухова, Стипендия Президента РФ на 2018–2020 гг.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Björnström J., Panas I. Antagonistic effect of superplasticizer and colloidal nano-silica in the hydration of alite and belite pastes // Journal of Materials Science. 2007. 11(42): 3901–3907.
2. Collepardi M., Ogoumah J., Skarp U., Troli R. Influence of Amorphous Colloidal Silica on the Properties of Self-Compacting Concretes // In: Proceedings of the International Conference, Challenges in Concrete Construction- Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction, Dundee, UK. 2002.
3. Ismael Flores-Vivian, Rani GK Pradoto, Mohamadreza Moini, Marina Kozhukhova, Vadim Potapov, Konstantin Sobolev The effect of SiO_2 nanoparticles derived from hydrothermal solutions on the performance of portland cement based materials // Frontiers of Structural and Civil Engineering. 2017. 11 (4): 436–445.
4. Flores-Vivian I., Sobolev K., Torres-Martinez L., Cuellar E., Valdez P., Zarazua E. Performance of Cement Systems with Nano- SiO_2 Particles Produced Using Sol-gel Method // Transportation Research Record. 2010. 1: 10–14.
5. Sobolev K. Modern developments related to nanotechnology and nanoengineering of concrete // Frontiers of Structural and Civil Engineering. 2016. 10(2): 131–141

6. Potapov V., Shitikov E., Trutnev N., Gorbach V., Portnyagin N. Influence of Silica Nanoparticles on the Strength Characteristics of Cement Samples // *Glass Physics and Chemistry*. 2001. 1(37): 98–105.
7. Moini M., Flores-Vivian I., Amirjanov A., Sobolev K. The optimization of aggregate blends for sustainable low cement concrete // *Construction & Building Materials*. 2015. 93: 627–634.
8. Flores-Vivian I., Pradoto R., Moini M., Sobolev K. The use of nanoparticles to improve the performance of concrete // In: *Nano Conference*, Brno, Czech Republic, EU, 2013.
9. Björnström J., Martinelli A., Matic A., Börjesson L., Panas I. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement // *Chemical Physics Letters*. 2004. 392(1–3): 242–248
10. Jansson I., Skarp U., Bigley C. The value of colloidal silica for enhanced durability in high fluidity cement based mixes // In: *the 5 International RILEM symposium on self-compacting concrete*, 2007.
11. Gawell K. Can Geothermal Energy Offset Global Warming? // *Renewable Energy News & Information*, 2008.
12. Sobolev K. Nanotechnology and Nanoengineering of Construction Materials // In: *Nanotechnology in Construction, Proceedings of NICOM5*, 2015. 3–13.
13. Kagel A. The State of Geothermal Technology. Part II: Surface Technology. Geothermal Energy Association, 2008.
14. Kutepov A., Potapov V. Movement and mass exchange of liquid drop in spinned flow of geothermal medium. *Tear. Osnovy Khim. Tekh.*, 2000. 34(2).
15. Brazhnikov S., Generalov M., Taitnev N. Vacuum Sublimation Technique for Preparing Ultradispersed. Powders of Inorganic Salts. *Khim. Mashinoslr. (Moscow)*, 2004. 12: 12–15.
16. ASTM C778. American Society for Testing and Materials. Standard specification of standard sand, 2006. 372–374.
17. Zhuravlev L. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000. 173(1): 1–38.
18. ASTM C1679 – 09. American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry, 2009.
19. Applications. Center for Transportation Research and Education, Iowa State University, 2007.
20. Muzenski S., Flores-Vivian I., Sobolev K. Hydrophobic engineered cementitious composites for highway applications // *Cement and Concrete Composites*. 2015. 57: 68–74.
21. ASTM C1437-07. American Society for Testing and Materials. Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar, 2007. 611–612.
22. ASTM C109-07. American Society for Testing and Materials. Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (using 2-in or 50-mm Cube Specimens), 2007. 64–68.
23. IS 5816:1999. Splitting tensile strength of concrete-Method of Test, Bureau of Indian standards, 1999.
24. Quercia G., Spiesz P., Husken G., Brouwers J. Effects of amorphous nano-silica additions on mechanical durability performance of SCC mixtures // In: *International Congress on Durability of Concrete*, Trondheim, Norway, 2012.
25. Sobolev K., Lin Z., Flores-Vivian I., Pradoto R. Nano-Engineered Cements with Enhanced Mechanical Performance // *Journal of the American Ceramic Society*. 2016. 99(2): 564–572.

Информация об авторах

Флорес-Вивиян Исмаэль, PhD, научный сотрудник кафедры гражданского строительства и охраны окружающей среды. E-mail: ismaelfv1975@gmail.com. Университет Висконсин-Милуоки, штат Висконсин, США, P.O. Box 413, Милуоки, WI 53201, США. Автономный университет штата Нуэво-Леон. 66455, штат Нуэво-Леон, Мексика.

Прадото Рани, PhD. E-mail: rpradoto@gmail.com. Бандунгский Технологический Институт, Бандунг, 40132, Индонезия. Университет Висконсин-Милуоки, штат Висконсин, США, P.O. Box 413, Милуоки, WI 53201, США.

Моини Мохамадреза, PhD. E-mail: mmoini@purdue.edu. Университет Пёрдью Восточный Лафайет, штат Индиана, 47907, США. Университет Висконсин-Милуоки, штат Висконсин. P.O. Box 413, Милуоки, WI 53201, США.

Кожухова Марина Ивановна, кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры гражданского строительства и охраны окружающей среды, Школа инжиниринга и прикладных наук, инженер кафедры материаловедения и технологии материалов. E-mail: kozhuhovamarina@yandex.ru. Университет Висконсин-Милуоки, штат Висконсин. P.O. Box 413, Милуоки, WI 53201, США. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Потапов Вадим Владимирович, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией геохимии кремния в современном геотермальном процессе. E-mail: vadim_p@inbox.ru. Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук (НИГТЦ ДВО РАН). Россия, 683002, Камчатский край, г. Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, 30, а/я 56.

Соболев Константин Геннадиевич, PhD, кандидат технических наук, профессор, зав. кафедрой гражданского строительства и охраны окружающей среды, Школа инжиниринга и прикладных наук. E-mail: k.sobolev@gmail.com. Университет Висконсин-Милуоки, штат Висконсин. P.O. Box 413, Милуоки, WI 53201, США.

Поступила в сентябре 2018 г.

© Флорес-Вивиан И., Прадото Р., Моини М., Кожухова М.И., Потапов В.В., Соболев К.Г., 2018

^{1,2}Flores-Vivian I., ^{1,3}Pradoto R., ⁴Moini M., ^{1,5*}Kozhukhova M.I.,
⁶Potapov V.V., ¹Sobolev K.G.

¹University of Wisconsin-Milwaukee

USA, WI 53211, Milwaukee, 3200 N Cramer Street

²Universidad Autónoma de Nuevo León

Pedro de Alba s/n, San Nicolás de Los Garza, Nuevo León

³Universitaria, San Nicolás de los Garza

66455, Nuevo León México

⁴Bandung Institute of Technology

Jalan Ganesha 10, Bandung, West Java, Indonesia

⁵Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46

⁶Far East Branch of Russian Academy of Science,

Russia, 683002, Petropavlovsk-Kamchatsky, sh. Severo-Vostochnoye, 30

*E-mail: kozhuhovamarina@yandex.ru

THE EFFECT OF SiO₂ NANOPARTICLES ON PERFORMANCE OF CEMENT-BASED MATERIALS

Abstract. The study was focused on the effect of nanoparticles of SiO₂ in cement systems on rheological behavior, reactivity of supplementary cementitious materials, and also the strength and durability performance.

In this research, low-cost nano-SiO₂ particles from natural hydrothermal solutions obtained by membrane ultrafiltration and, optionally, by cryochemical vacuum sublimation drying, were evaluated in portland cement based systems. The SiO₂-rich solutions were obtained from the wells of Mutnovsky geothermal power station (Far East of Russia). Structural parameters of nano-SiO₂ particles were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy techniques. Chemical composition of nano-SiO₂ particles was studied with XRF-analysis. Specific surface area was measured by BET Surface Area technique. Obtained results demonstrated that the addition of polycarboxylate ether superplasticizer and the dispersion treatment using an ultrasound processor can be used to facilitate the distribution of nano-SiO₂ particles in the mixing water. It was demonstrated that the use of nano-SiO₂ particles can reduce the segregation and improve strength properties.

Keywords: nano-SiO₂ particles, ultrafiltration, cryochemical vacuum sublimation drying, portland cement, heat of hydration, flow, compressive strength.

REFERENCES

1. Björnström J., Panas I. Antagonistic effect of superplasticizer and colloidal nano-silica in the hydration of alite and belite pastes. *Journal of Materials Science*, 2007, 11(42), pp. 3901–3907.

2. Collepardi M., Ogoumah J., Skarp U., Troli R. Influence of Amorphous Colloidal Silica on the Properties of Self-Compacting Concretes. In: *Proceedings of the International Conference,*

Challenges in Concrete Construction- Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction, Dundee, UK, 2002.

3. Ismael Flores-Vivian, Rani GK Pradoto, Mohamadreza Moini, Marina Kozhukhova, Vadim Potapov, Konstantin Sobolev. The effect of SiO₂ nanoparticles derived from hydrothermal solutions on the performance of portland cement based materials. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*. 2017, 11(4), pp. 436-445.

4. Flores-Vivian I., Sobolev K., Torres-Martinez L., Cuellar E., Valdez P., Zarazua E. Performance of Cement Systems with Nano- SiO₂ Particles Produced Using Sol-gel Method. *Transportation Research Record*, 2010, 1, pp. 10–14.
5. Sobolev K. Modern developments related to nanotechnology and nanoengineering of concrete. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 2016, 10(2), pp. 131–141.
6. Potapov V., Shitikov E., Trutnev N., Gorbach V., Portnyagin N. Influence of Silica Nanoparticles on the Strength Characteristics of Cement Samples. *Glass Physics and Chemistry*, 2001, 1(37): 98–105.
7. Moini M., Flores-Vivian I., Amirjanov A., Sobolev K. The optimization of aggregate blends for sustainable low cement concrete. *Construction & Building Materials*, 2015, 93, pp. 627–634.
8. Flores-Vivian I., Pradoto R., Moini M., Sobolev K. The use of nanoparticles to improve the performance of concrete. In: *Nano Conference*, Brno, Czech Republic, EU, 2013.
9. Björnström J., Martinelli A., Matic A., Börjesson L., Panas I. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement. *Chemical Physics Letters*, 2004, 392(1–3), pp. 242–248.
10. Jansson I., Skarp U., Bigley C. The value of colloidal silica for enhanced durability in high fluidity cement based mixes. In: *the 5 International RILEM symposium on self-compacting concrete*, 2007.
11. Gawell K. Can Geothermal Energy Offset Global Warming? *Renewable Energy News & Information*, 2008.
12. Sobolev K. Nanotechnology and Nanoengineering of Construction Materials. In: *Nanotechnology in Construction, Proceedings of NICOM5*. 2015, pp. 3–13.
13. Kagel A. *The State of Geothermal Technology Part II: Surface Technology*. Geothermal Energy Association, 2008.
14. Kutepov A., Potapov V. Movement and mass exchange of liquid drop in spinned flow of geothermal medium. *Tear. Osnovy Khim. Tekh.*, 2000, 34(2).
15. Brazhnikov S., Generalov M, Taitnev N. Vacuum Sublimation Technique for Preparing Ultradispersed Powders of Inorganic Salts. *Khim. Mashinoslr. (Moscow)*, 2004, 12, pp. 12–15.
16. ASTM C778. American Society for Testing and Materials. Standard specification of standard sand, 2006, pp. 372–374.
17. Zhuravlev L. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 173(1), pp. 1–38.
18. ASTM C1679–09. American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry, 2009.
19. Applications. Center for Transportation Research and Education, Iowa State University, 2007.
20. Muzenski S., Flores-Vivian I., Sobolev K. Hydrophobic engineered cementitious composites for highway applications. *Cement and Concrete Composites*, 2015, pp. 57: 68–74.
21. ASTM C1437-07. American Society for Testing and Materials. Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar, 2007, pp. 611–612.
22. ASTM C109-07. American Society for Testing and Materials. Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (using 2-in or 50-mm Cube Specimens), 2007, pp. 64–68.
23. IS 5816:1999. Splitting tensile strength of concrete- Method of Test, Bureau of Indian standards, 1999.
24. Quercia G., Spiesz P., Husken G., Brouwers J. Effects of amorphous nano-silica additions on mechanical durability performance of SCC mixtures. In: *International Congress on Durability of Concrete*, Trondheim, Norway, 2012.
25. Sobolev K., Lin Z., Flores-Vivian I., Pradoto R. Nano-Engineered Cements with Enhanced Mechanical Performance. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(2), pp. 564–572.

Information about the authors

Flores-Vivian Ismael, PhD, E-mail: ismaelfv1975@gmail.com. University of Wisconsin-Milwaukee. 3200 N Cramer Street, Milwaukee, WI 53211, USA. Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, 66455 Nuevo León, México.

Pradoto Rani, PhD. E-mail: rpradoto@gmail.com. Bandung Institute of Technology, Bandung, 40132, Indonesia. University of Wisconsin-Milwaukee. P.O. Box 413, Milwaukee, WI 53201, USA.

Moini Mohamadreza, PhD. E-mail: mmoini@purdue.edu. Purdue University at West Lafayette, IN 47907, USA. University of Wisconsin-Milwaukee. P.O. Box 413, Milwaukee, WI 53201, USA.

Kozhukhova, Marina I. PhD, Post-Doctoral Associate. E-mail: kozhuhovamarina@yandex.ru. University of Wisconsin-Milwaukee. 3200 N Cramer Street, Milwaukee, WI 53211, USA. Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov. Russia, 308012, Belgorod, St. Kostukov, 46.

Potapov, Vadim V. PhD, professor, Head of Laboratory, Geotechnological Research Center. E-mail: vadim_p@inbox.ru. Far East Branch of Russian Academy of Science. Russia, 683002, Kamchatka Krai, Petropavlovsk-Kamchatsky, Severo-Vostochnoye highway, 30, Box 56.

Sobolev, Konstantin G. PhD, professor. E-mail: k.sobolev@gmail.com. University of Wisconsin-Milwaukee. P.O. Box 413, Milwaukee, WI 53201, USA.

Received in September 2018

Для цитирования:

Флорес-Вивиан И., Прадото Р., Моини М., Кожухова М.И., Потапов В.В., Соболев К.Г. Влияние SiO₂-наночастиц на свойства цементных материалов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. № 11. С. 6–16. DOI:10.12737/article_5bf7e352d68e96.02791207

For citation:

Flores-Vivian I., Pradoto R., Moini M., Kozhukhova M.I., Potapov V.V., Sobolev K.G. The effect of SiO₂ nanoparticles on performance of cement-based materials. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov, 2018, no. 11, pp. 6–16. DOI:10.12737/article_5bf7e352d68e96.02791207