

Кадырханова Данагуль Нурлановна, Махан Нұрымжан Көбегенұлы

kadyrkhanova_danagul@mail.ru, makhan_nurymzhan@mail.ru

Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ «Құрылыс материалдары, бұйымдары және құрылымдарының өндірісі» мамандығының 1-курс магистранттары, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Ғылыми жетекшісі – Д.О.Базарбаев

1. **Кіріспе.** Құрылыс индустриясында цементтік материалдардың маңыздылығы өте зор, бірақ оларды қолданудың әртүрлілігі олардың күрделілігін жасырмауы керек. Бұл шын мәнінде ғасырлар бойы дамып келе жатқан көп деңгейлі ішкі құрылымы бар композициялық материалдар. Атап айтқанда, цемент қоспасының матрицасы - бұл кальций гидроксидінен (портландит), алюминаттарданжәнегидратталмағанцементтен (клинкерден) тұратын, аморфтымикроқұрылымдыгидраттауөнімінесалынған, КСГгелі (кальций силикаты гидраты) депаталатынкеуекті материал [1]. Бұл гель цемент қоспасыныңғалдандырудың басым өніміболыптабылады, олеңкөптаралған компонент болғандықтанғанаемес (көлемібойынша 50-70%), сонымен қатар олөтежақсымеханикалыққасиеттергеие.

Жоғары беті ылғалданған кезде қоспадағы су жүйелеріндегі бос дисперсті судың мөлшері азаяды. Сондықтан микробөлшектерді ерітінділер мен бетондарда қолдану олардың мінез-құлқын тек жаңа ғана емес, сонымен қатар қатайтылған жағдайларда, физикалық, механикалық және микроқұрылымдық дамуда айтарлықтай өзгертеді [2].

Соңғы жылдары микробөлшектерді қолдану жаңа функционалды материалдарды жасау үшін көптеген қолданбаларға ерекше назар аударылды. Портландцемент қоспаларына, ерітінділерге немесе бетон қоспаларына ультра жұқа бөлшектерді қосқан кезде қарапайым материалдардан ерекшеленетін материалдар алынды. Бұл цемент негізіндегі материалдардың өнімділігі кальций-силикат-гидрат (КСГ) бөлшектері сияқты микроөлшемді қатты бөлшектерге немесе цемент пен агрегат бөлшектері арасындағы фазалық ауысу аймағындағы микроөлшемді кеуектілікке байланысты. Микроөлшемді бөлшектерге немесе қуыстарға әсер ететін типтік қасиеттер - беріктік, ұзақ уақытқа төзімділік, шөгу. SiO₂ микробөлшектері (микрокремнезем) микротолтырғыш рөлін атқара отырып, КСГ гель бөлшектері арасындағы кеңістікті толтыра алады. Сонымен қатар, кальций гидроксидімен пуццолан реакциясы кезінде КСГ мөлшері артады, бұл матрицаның жоғары тығыздығына әкеледі, осылайша материалдың беріктігі мен төзімділігін арттырады [3][4]. Алдыңғы зерттеулер микробөлшектердің қосылуы әдеттегі минералды қоспалармен салыстырғанда жаңа және қатайтылған күйдің қасиеттерін өзгертетінін көрсетеді[5][6].

Аморфты кремнеземнің коллоидты бөлшектері C₃S ылғалдандыру процесіне айтарлықтай әсер етеді [5]. Микрокремнезем кремнезем түтінімен (КТ) салыстырғанда ерітіндіні орнату уақытын, және су кету мен сегрегацияны азайтты, сонымен қатар жаңа қоспалардың үйлесімділігін жақсартты [6]. Микрокремнезем қосылған цемент ерітіндісі ұстасу уақытының қысқаруын, демалу және ылғалдандыру кезеңінің қысқартылған ұзақтығы, гидратацияның ең жоғары температурасына жету үшін уақыттың қысқаруы және ерте жаста кальций гидроксиді өндірісінің артуын көрсеткен [7]. КТ қолданғанға қарағанда ультра жұқа күлмен үйлесу жақсы өнімділік қамтамасыз етіледі [1]. Сонымен қатар, КТ бар ерітіндінің немесе бетонның сығылу күші қоспасыз қосылыстармен салыстырғанда жақсарды [8]. Микрокремнеземнің қосылуы қоспадағы КСГ санын көбейтті [9]. Оның жұмысын сақтау үшін микро кремнеземді цемент қоспасы мен ерітіндіге қосу көп суды қажет етеді [10]. Өнімділікке теріс әсер етпеу үшін суды қосуды баяулатуды ұсынды, бұл барлық суды бір уақытта араластырудың орнына белгілі бір мөлшерде суды кейінірек қосу керек деп мәлімдеді [11]. Микрокремнезем үлгілері жоғары температура әсерінен кейін аз беріктікті көрсетті [12]. Ұшатын күлдің көп мөлшері бар сұрып 700°C әсерінен кейін жоғары қалдық беріктігін көрсетті, ал КСГ дегидратациясы кезінде қалдық беріктігін сақтау үшін

жаңа тұтқыр материал ретінде әрекет ететін кальций силикаты пайда болды. Микрокремнеземнің қосылуы цемент пастасының кеуектілігін өзгертті және силикат тізбегінің орташа ұзындығын арттырды [1].

Осы уақытқа дейін микрокремнезем (SiO_2) және микротитан оксиді (TiO_2), микро-темір (Fe_2O_3), микро-глинозем (Al_2O_3) сияқты микробөлшектерді қолданатын бірнеше зерттеулер туралы хабарланған [13]. Сонымен қатар, зерттеулердің шектеулі саны микроөлшемді цемент бөлшектерін өндіруге және микробайланыстарды дамытуға арналған. Осылайша, цемент композицияларында микрокремнеземді қолдану арқылы әдеби шығармаларға шолуды шектей отырып, зерттеулер микробөлшектерді цемент матрицасына қосу цемент негізіндегі материалдардың беріктігі мен механикалық қасиеттерін жақсарту алатындығын көрсетті. Атап айтқанда, микрокремнезем (МК) жоғары реактивтілігіне және өте үлкен беткі аймағына байланысты осы салада кеңінен қолданылды, бұл пуццолан белсенділігінің жоғары деңгейіне әкеледі. Микрокремнезем одан әрі C_3S -тің еруін және КСГ-ының пайда болуын, оның белсенділігіне кері пропорционалдылығын, сонымен қатар КСГ үшін нуклеация орындарын айқындады [12]. Тіпті кішкентай қоспалар (0,6 мас. % байланыстырғыш) МК-ді өте тиімді және цемент негізіндегі материалдардың механикалық қасиеттерін жақсарту тұрғысынан КСГ-ының едәуір үлкен мөлшерімен салыстырылады. Бұл әсіресе ерте жаста және тұрақты беріктігі бар бетондарда байқалады [14]. Микрокремнеземді зерттеу нәтижесінде оны қосу жоғары қаттылыққа әкеледі КСГ [3].

2. Микро-материалдық және цемент композиттері

Құрылыс саласында әртүрлі құрылыс материалдарының пайдалану сипаттамаларын жақсартуға бағытталған кең зерттеулер жүргізілуде. Берік және тұрақты бетонды дамыту солардың бірі болып табылады. Барлық микроматериалдардың ішінде микрокремнезем - бұл кеуектерді толтыру әсерінен басқа, пуццолан реактивтілігіне байланысты өнімділікті жақсарту үшін цемент пен бетон қоспасында кеңінен қолданылатын материал.

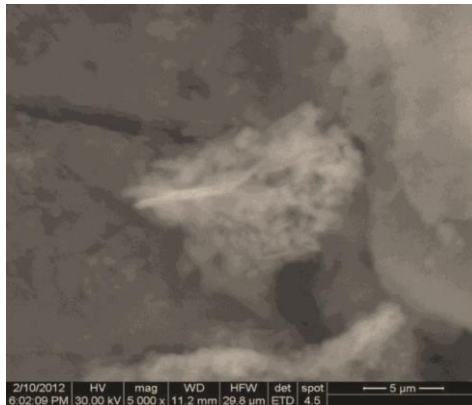
2.1. Микро-кремнеземі бар қоспа және ерітінді

Әр түрлі зерттеушілер микрокремнеземнің қоспалар мен ерітінділерге әсерін зерттеді. Гидратация процесін және микроқұрылымның эволюциясын түсіну үшін микрокремнезем негізіндегі цемент қоспалары зерттелуде. Негізінен, бұл тәсіл цементті ылғалдандырудың артындағы іргелі ғылымды зерттеу үшін қолданылады. Ерітінділерді зерттеу реология мен механикалық қасиеттерді одан әрі жетілдіру үшін қолданылады.

2.1.1. Жаңа қасиеттері

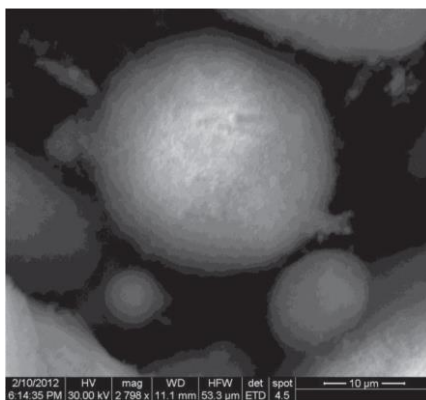
Микрокремнеземді қосқан кезде қоспалардың бастапқы қатаю (ҚБК) және соңғы қатаю (ҚСК) уақытының қысқаруы байқалды [2]. Сонымен қатар, микрокремнезем құрамының жоғарылауымен ҚБК және ҚСК арасындағы айырмашылықтар азаяды [7]. Микрокремнеземнің цемент қоспалары мен ерітінділерін зерттеу кезінде цементтік қоспалардың реологиялық мінез-құлқының әсерін айтатын болсақ, зерттеушілердің көпшілігі микрокремнеземнің қосылуы цементтік қоспалардың судағы қажеттілігін бақылаумен салыстырғанда едәуір арттырады деген пікірде. Микрокремнезем қоспаларындағы жоғары аққыштық кернеуі бар ерітіндінің икемділігінің жоғалуы айқынырақ болды [2]. Бетінің үлкен ауданы әртүрлі С/Ц қатынасы бар цемент қоспаларының реологиясында жұмыс істеді және кейінірек қосылатын белгілі бір мөлшерде суды сақтай отырып, су қосуды баяулатуды ұсынды [3]. Сонымен қатар, микрокремнеземді цемент қоспалары мен ерітінділерге қосу оның жұмысын сақтау үшін суға деген қажеттіліктің артуына әкелді. Қоспада қажет су мөлшеріне тікелей әсер микрокремнеземді жаңа ерітінділерге қосқан кезде байқалды. Бұл мінез-құлық цемент қоспасына жоғары беткі қабаты бар минералды бөлшектерді қосу қоспаның тиімділігін сақтау үшін көбірек су немесе химиялық қоспаларды қажет ететіндігін растайды. Судың тұрақты құрамы мен микро- SiO_2 мөлшерінің жоғарылауы бөлшектердің қабыршағына ықпал етеді, олардың арасындағы көлемді азайтады және бос судың мөлшерін азайтады. Сондықтан қатты бөлшектер арасында ішкі үйкеліс жоғары [7]. Микрокремнеземнің болуы цемент қоспасын қалыңдатады және ылғалдандыру процесін тездетеді [6]. Ұшатын күлдің сфералық морфологиясы цементтейтін материалдардың

аққыштылығын арттыруға ықпал етеді, ал микробөлшектер нақты бетінің қаттылығын арттырады, осылайша микрокремнезем ерітіндісінің цементтелген ұшатын күлінің кірістілігін микрокремнезем мөлшерінің жоғарылауымен төмендетеді. Микрокремнеземнің пуццолан белсенділігі және коллоидты микрокремнеземнің СН-адсорбциясы зерттелді. Микрокремнеземнің пуццолан реакциясы ылғалданғаннан кейін 7 күн ішінде аяқталатыны атап өтілді [3].



1-сурет. Микрокремнезем микрофотографиясының 5000 есе ұлғайтылған көрінісі

Сканерлейтін электронды микроскоп суреттерінен (1-сурет) микробөлшектер толтырғыш ретінде ғана емес, сонымен қатар біркелкі бөлінген жағдайда ылғалдандыру процесіне ықпал ететін және цемент пастасының микроқұрылымын жақсартатын активатор ретінде әрекет ететіндігін көруге болады [17]. Сонымен қатар экологиялық сканерлейтін электронды микроскоп тестімен микрокремнезем бетонының микроқұрылымы қарапайым бетонға қарағанда біртекті және ықшам екенін көрсетті [18]. Сығылуға беріктікті анықтау үшін сынақ арқылы болжанған механизмді тексеру үшін [12], сканерлейтін электронды микроскоп-эксперименті жүргізілген және кремнеземді микробөлшектер анықталды (2-сурет), олар ылғалдану мінез-құлқына әсер етті және қатайтылған пастаның микроқұрылымындағы айырмашылықтарға әкеледі [17].



2-сурет. Микрокремнеземнің шар тәрізді бөлшектерінің микрофотографиясы, ұлғаюы X5000

2.1.2. Механикалық қасиеттері

Микрокремнеземнің цементтік материалдардың механикалық беріктігінің дамуына әсері туралы айтатын болсақ, портландцемент (ПЦ) қоспаларына микрокремнеземді қосу сығылуға беріктігін микрокремнезем құрамына, су-цемент қатынасына байланысты болатын деңгейге дейін арттыратыны анықталды. Жалпы бақылау ретінде қоспаның беріктігінің жоғарылауы, ерте жаста микрокремнезем құрамының жоғарылауы, пуццолан белсенділігінің жоғарылауы байқалды [15]. Сығылуға беріктігінің жоғарылауы микрокремнеземнің 0,5-2% -

ын қосқанда 3 және 28 күнде 17-41% және 20-25% байқалды, 7 тәулікте 7-11% , 25% - ға орташа өсу байқалды [16]. Микрокремнеземнің беріктігі мен оңтайлы құрамының артуы 5% деңгейінде байқалды, 0,8% және 0,5% [16]. Байланыс беріктігінің артуы 7 күн ішінде 16-43% және 28 күн ішінде 26-88% аралығында байқалды [6]. 3 күндік иілуге беріктігі микрокремнеземнің құрамы 1-2% болған кезде де максималды болды [16].

Микро-SiO₂ немесе микро-Fe₂O₃ бар цемент ерітінділері олардың супермеханикалық және зияткерлік әлеуетін зерттеу үшін қаралды. Қоспаларда сығуға беріктіктің артуы 5,7-20,1% (7 тәулік) және 13,8-26% (28 тәулік) байқалды. Ерітінді қоспаларының сығылу беріктігінің 53,67-63,9%-ға (7 тәулік) және 52,5-62,7% - ға (28 тәулік) артқанын атап өтті [12]. Микрокремнеземнің неғұрлым жоғары құрамын пайдалану талабы үлгілердің шамадан тыс өзін-өзі жоюға және жарылуға ұшырамауын қамтамасыз ету үшін қоспадағы су мен суперпластификатордың дозасын түзетумен қатар жүруі тиіс деген болжам айтты [12]. Дәл осындай нәтижелер жұмысында байқалды және 90 күн ішінде сығылу беріктігі 6,9-16,9% - ға артты [7][4]. Микрокремнезем ұшатын бетонға қосылған кезде дәл осындай нәтижелер ерте жаста беріктіктің 60% - ға дейін артуымен байқалды, ол кейінгі кезеңде әртүрлі қоспалардың беріктігіне тең болды және 58-66%, яғни беріктіктің орташа есеппен 63% өсуімен [16].

3. Қорытынды. Осылайша, микротехнология саласының нақты салалардағы қазіргі жағдайын және соңғы негізгі жетістіктерін қарастыра отырып, микрокремнеземнің қазіргі жағдайы цемент бар материалдарда зерттеу үшін кең мүмкіндіктер ашады. Микротехнологияларды қолдану материалдар технологиясы саласындағы серпіліс үшін әлеуетке ие.

Микрокремнеземді қоспада, ерітіндіде және бетонда қолдану олардың қасиеттерін жақсартудың жақсы тәсілі болып табылады. Пайдалануға арналған микрокремнеземнің оңтайлы мөлшері әлі де қарама-қайшы екендігі және зерттеуші өзінің материалы үшін оңтайлы мөлшерді анықтауы керек екендігі атап өтілді. Болашақта микротехнологияны қолдану оларды нақты қолдану үшін материалдар әзірлеуге мүмкіндік береді.

Қолданылған әдебиеттер тізімі:

1. Gaitero J.J., Campillo I., Guerrero A. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles // *Cem. Concr. Res.* 2008. Vol. 38, № 8–9. P. 1112–1118.
2. Senff L. et al. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars // *Constr. Build. Mater.* 2009. Vol. 23, № 7. P. 2487–2491.
3. Hou P. et al. Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property // *Compos. Part B Eng.* 2013. Vol. 45, № 1. P. 440–448.
4. Zapata L.E. et al. Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro/nano-SiO₂ additions // *Constr. Build. Mater.* 2013. Vol. 41. P. 708–716.
5. Björnström J. et al. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement // *Chem. Phys. Lett.* 2004. Vol. 392, № 1–3. P. 242–248.
6. Qing Y. et al. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume // *Constr. Build. Mater.* 2007. Vol. 21, № 3. P. 539–545.
7. Ltifi et al. Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars Mounir // *Procedia Eng.* 2011. Vol. 10. P. 900–905.
8. Jo B.-W. et al. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles // *Constr. Build. Mater.* 2007. Vol. 21, № 6. P. 1351–1355.
9. Tobón J.I. et al. Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength // *Constr. Build. Mater.* 2012. Vol. 36. P. 736–742.
10. Quercia G., Hüsken G., Brouwers H.J.H. Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste // *Cem. Concr. Res.* 2012. Vol. 42, № 2. P. 344–357.

11. Berra M. et al. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes // *Constr. Build. Mater.* 2012. Vol. 35. P. 666–675.
12. Jo B.W., Kim C.H., Lim J.H. Investigations on the development of powder concrete with nano-SiO₂ particles // *KSCE J. Civ. Eng.* 2007. Vol. 11, № 1. P. 37–42.
13. Zhang M., Li H. Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement // *Constr. Build. Mater.* 2011. Vol. 25, № 2. P. 608–616.
14. Pourjavadi A. et al. Improving the performance of cement-based composites containing superabsorbent polymers by utilization of nano-SiO₂ particles // *Mater. Des.* 2012. Vol. 42. P. 94–101.
15. Stefanidou M., Papayianni I. Influence of nano-SiO₂ on the Portland cement pastes // *Compos. Part B Eng.* 2012. Vol. 43, № 6. P. 2706–2710.
16. Oltulu M., Şahin R. Effect of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-Fe₂O₃ powders on compressive strengths and capillary water absorption of cement mortar containing fly ash: A comparative study // *Energy Build.* 2013. Vol. 58. P. 292–301.
17. Потапов В.В. Г.Д.С. Физико-химические характеристики нанокремнезема (золь, нанопорошок) и микрокремнезема // *Технические науки.* 2018. С. 23–29.
18. Ji T. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂ // *Cem. Concr. Res.* 2005. Vol. 35, № 10. P. 1943–1947.