

Nanosilikanın sement əsaslı materiallarda tədqiqi

E.Q. Şahbazov, t.e.d.¹,A.A. Quvalov, t.e.d.²¹Neftqazəlimtədqiqatlayihə² İnstitutu,²Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universiteti**Açar sözlər:** nanotexnologiya, nanosilika, sement sistemləri, məhlul, sement daşı, möhkəmlik, bərkimə.

DOI.10.37474/0365-8554/2022-10-36-40

e-mail: eldar@socar.az

Исследование нанокремнезема в материалах на цементной основе

Э.Г. Шахбазов, д.т.н.¹, А.А. Гувалов, д.т.н.²¹НИПИнефтегаз,²Азербайджанский университет архитектуры и строительства**Ключевые слова:** нанотехнология, нанокремнезем, цементные системы, раствор, цементный камень, прочность, твердение.

Изучено влияние наночастиц кремнезема на характеристики систем цемент–песок–вода. В исследованиях использовали наночастицы размерами 50–110 нм, полученные путем выделения наносилики из жидкого стекла применением метода золь-гель. Золи кремнезема вводились вместе с водой затворения. Характеристики твердых образцов измерялись после их твердения в течение 3–28 сут. Установлено влияние нанодобавки на плотность, скорость набора и конечную прочность цементных образцов при сжатии.

Полученные результаты по повышению прочности при сжатии твердых цементных образцов следует объяснять эффектом наноструктурирования, достигаемого при введении наночастиц кремнезема. Эти частицы характеризуются большой удельной поверхностью и ее высокой физико-химической активностью. Показано, что за счет влияния поверхности наночастиц кремнезема увеличивается скорость гидратации цемента и происходит направленное формирование упорядоченных надмолекулярных структур гидратов силиката кальция, структурирующих цементную матрицу и повышающих ее прочность.

Результаты могут быть использованы в строительных технологиях для структурирования цементных материалов и улучшения их характеристик: прочности, плотности, водонепроницаемости, морозостойкости.

The study of nanosilica in cement base materials

E.G. Shahbazov, Dr. in Tech. Sc.¹, A.A. Guvalov, Dr. in Tech. Sc.²¹Oil-Gas Scientific Research Design² Institute,²Azerbaijan University of Architecture and Construction**Keywords:** nanotechnology, nanosilica, cement systems, solution, cement stone, durability, hardening.

The effect of nanoparticles of nanosilica on the characteristics of the systems of cement-sand-water is studied. In the studies, 50–110 nm nanoparticles obtained through the separation of nanosilica from the soluble glass using the method of sol-gel were applied. The characteristics of solid samples were measured after their hardening during 3–28 days. The effect of nanoadditive on the density, speed of accumulation of final durability of cement samples in squeezing was defined.

Obtained results on the increase of durability in squeezing of solid cement samples should be explained with the effect of nanostructuring achieved with adding nanosilica particles of silica. These particles are characterized with high specific surface and its high physical-chemical activity. It is shown that due to the effect of surface of silica nanoparticles, hydration speed of cement rises and direct formation of ordered permolecular structures of hydrates of calcium silicate structuring the cement matrix and improving its hardness occurs.

The results may be applied in construction technologies for the structuring of cement materials and improving their characteristics as well: durability, density, water permeability, cold resistance.

Nanomaterialların alınma texnologiyaların inkişafı ilə əlaqədar olaraq, nanohissəciklərin sement sistemlərinin xüsusiyyətlərinə təsiri istiqamətində bir sıra tədqiqatlar aparılır [1–9]. Tədqiqatlar göstərir ki, sement sistemlərinin xassələrinin məqsədyönlü şəkildə nizamlanması nanohissəciklərin miqdarı və kimyəvi tərkibinin dəyişdirilməsilə və ya müxtəlif kimyəvi tərkibə malik nanohissəciklərin birgə istifadəsi ilə əldə edilir.

Müxtəlif modifikatorların tətbiqi ilə konstruktiv betonların möhkəmlik göstəricilərinin, həmçinin uzunömürlülüyünün artırılması hazırda inşaat sahəsində böyük maraq doğurur [3–8]. Köpüklü və məsəməli beton bloklarının istehsalında bir ton betona 1–10 q fullerenlərin qatılması göstərdi ki, onların möhkəmliyi 16–18 % artır, sıxlığı isə 8–10 % azalır [2]. Ölçüləri 10–50 nm olan karbon nanohissəciklərinin sementin kütləsinin 0.004 % miqdarında betona daxil edilməsi mikrosilikanın (8 %) təsirini yaxşılaşdırır və betonun sıxılma da möhkəmlik həddini 104.5 MPa-ya qədər artırır [3]. Bu zaman betonun elastiklik modulu ($47.5 \cdot 10^3$ MPa) əhəmiyyətli dərəcədə yüksəlir, Poasson əmsalı, sıxlıq və suya davamlılıq artır. Yalnız mikrosilikanı qatdıqda betonun yığılmasının 30 %-ə qədər artmasına baxmayaraq karbon boruları tətbiq etdikdə demək olar ki, betonun yığılması müşahidə olunmur.

Müxtəlif dərəcəli sementlərdən istifadə etməklə hazırlanmış betonun möhkəmliyinə karbon əsaslı nanomaterialların təsiri öyrənilmişdir [4]. Karbon nanohissəciklərinin və müxtəlif plastifikatorların birgə istifadəsi tədqiq edilmişdir. Daxil edilən hissəciklərin miqdarından asılı olaraq, betonun möhkəmliyindəki dəyişiklik qeyri-monoton xarakter daşıyırdı.

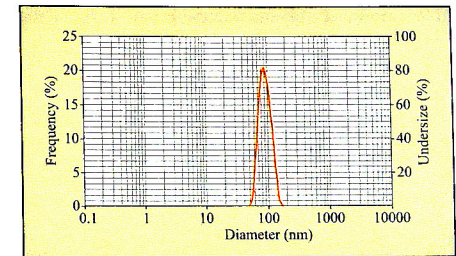
Kompleks nanoəlavələrin daha yüksək miqdarda istifadəsi ilə yüksək möhkəmlikli beton istehsalı təcrübəsi də məlumdur [7, 8]. Tamponaj və qazma məhlullarının xüsusiyyətlərini yaxşılaşdırmaq üçün ölçüləri 1–100 nm olan silisium nanohissəciklərinin sementin kütləsinin 1–0.25 % miqdarında qatılması təklif edilmişdir [9]. Göstərilmişdir ki, ən yaxşı nəticələr 30 nm ölçülü silisium hissəciklərinin tətbiqi zamanı əldə edilir.

Müxtəlif tərkibə və xassələrə malik nanohissəciklərin sement–su, sement–qum–su, sement–qum–su–beton sistemlərində möhkəmləmə, sıxlığa, elastiklik moduluna, Poasson əmsalına və bərkimiş betonun kinetikasına təsirini öyrənmək böyük maraq kəsb edir. İşin məqsədi yeni sintez olunmuş silisium-4-oksidi əsaslı nanohissəciklərin

sement–qum–su sistemində təsirini öyrənməkdir.

Silisium-4-oksidi əsaslı nanohissəciklər zol-gel üsulu ilə alınır. Poliarilsulfonsulfonat tipli superplastifikator aromatik karbohidrogenlərin 140–150 °C temperaturda 120 dəq. müddətində qatı sulfat turşusu ilə sulfolaşmasından alınan sulfokütlənin 85–100 °C-də 10–20 %-li nat-rium hidrokسيد məhlulu ilə pH 7–8-dək neytrallaşmasından alınır. Poliarilsulfonsulfonatın modifikasiyasının aparılması üçün sulfokütlə pH = 6-dək natrium hidrokسيدlə neytrallaşdırıldıqdan sonra, alınmış superplastifikatorun pH = 9.5-dək sonrakı neytrallaşdırılması 5 %-li maye şüşə məhlulu ilə həyata keçirilir və aşağıdakı kütlə faizi nisbətində nanosilika əsaslı modifikator alınır: poliarilsulfonsulfonat – 1, nanodispers SiO₂ – 0.0075–0.18.

Mühitin pH-dan asılı olaraq məhlulda alınan nanodispers SiO₂ hissəciklərinin ölçüləri geniş diapazonda dəyişir. Belə ki, pH = 7 olduqda bir gündən sonra hissəciklər aqreqasiya edir və gel halında çökür. Bu halın baş verməməsi üçün proses pH = 9.5 olana qədər davam etdirilir. Bu zaman alınmış məhlulda 50–110 nm ölçülü nanodispers SiO₂ hissəcikləri zol halında olur (şəkil 1).

Şəkil 1. pH-dan asılı olaraq nanodispers SiO₂ hissəciklərinin ölçülərinin dəyişməsi

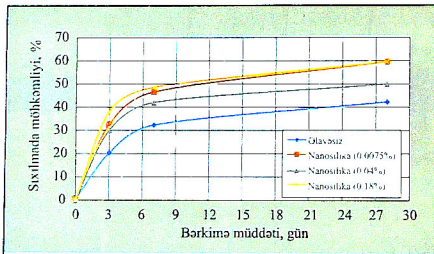
Nanosilikanın sementin möhkəmliyinə təsirini öyrənmək üçün normal qatılıqlı sement xəmiri ölçüləri 20 x 20 x 20 mm ölçülü kub nümunələrinin alınması üçün qəbzlərə doldurulmuş və 3, 7, 28 gündən sonra sıxılmada möhkəmlik hədləri təyin edilmişdir. Nanosilikanın sement məhlullarının möhkəmliyinə təsirini öyrənmək üçün 40x40x160 mm ölçülü tircik nümunələri, su-sement nisbəti 0.4 olan 1:3 nisbətində sement və qum məhlulundan hazırlanmışdır. NORM sement zavodundan gətirilmiş CEM I-52.5 sementindən istifadə edilmişdir. Sementin xüsusi səthi 3850 sm²/q, normal qatılığı 28 % təşkil edir. Nanosilika sement və qumla qarışdırıldıqdan sonra su ilə birlikdə verilmişdir. Sement məhlulları hazırlandıqdan sonra

Bərkimə müddəti, gün	Nanodispers hissəciklərin miqdarı, % kütlə			
	0	0.0075	0.04	0.18
3	21.5	32.7 (+52.1 %)	27.5 (+27.9 %)	35.6 (+65.6 %)
7	30.8	46.6 (+51.3 %)	43.8 (+42.2 %)	47.8 (+55.2 %)
28	42.7	59.1 (+38.4 %)	50.4 (+18 %)	59.0 (+38.1 %)

vibrasiyalı stolun üzərində quraşdırılmış standart formaya doldurulur. Hazırlanmış nümunələr sınımlana qədər su hamamında saxlanılır. Nümunələr 3, 7 və 28 gün bərkimə müddətindən sonra sıxılmada möhkəmlik həddinə görə sınaqdan keçirilir. Nümunələr əvvəlcə əyilmədə möhkəmliyini təyin etmək üçün sınaqdan keçirilir, dərhal sonra alınmış yarım tirciklər hidravlik pressdə sıxılmada möhkəmliyə yoxlanılır.

Nanodispers silikanın çüzi miqdarda qatılması ilə sement daşının sıxılmada möhkəmlik həddini 30–40 %-ə qədər artırır (cədvəl 1). Mötərizədəki rəqəmlər əlavəsiz nümunələrə nisbətən nanohissəciklərin verilməsi zamanı eyni bərkimə müddətində möhkəmliyin artma faizini göstərir.

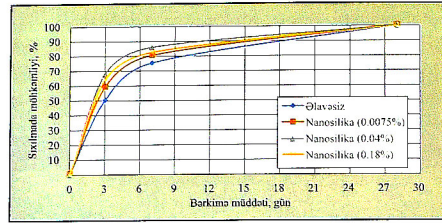
Nanodispers əlavələrin xarakterik xüsusiyyəti onların miqdarından asılı olaraq möhkəmliyin artmasının monoton olmamasıdır. Ənənəvi modifikatorlardan fərqli olaraq, möhkəmlik əyrisində nanoəlavələrin kütlə faizinin maksimum və minimumları müşahidə olunur (şəkil 2). Sıxılmada möhkəmlik həddinin artımı nümunənin bərkimə müddəti artdıqca azalmağa meyllidir. 3 və 7 günlük bərkimə dövründə, sıxılmada möhkəmliyinin artım dərəcəsi 28 günə nisbətən daha yüksəkdir (bax: cədvəl 1, şəkil 2).



Şəkil 2. Bərkimə müddətindən asılı olaraq nümunələrin sıxılmada möhkəmliyinin artması

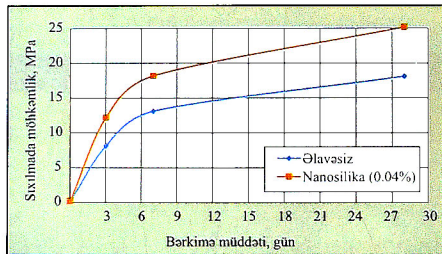
Sıxılmada möhkəmlik həddində olduğu kimi sement daşı nümunələrinin sıxlığı da, artmağa meyllidir. 0.04 % əlavəli sement nümunələrində istisnalar müşahidə olunur. Belə ki, sıxılmada möhkəmlik həddinin artmasına baxmayaraq sıxlığı azalır. Əlavəsiz nümunələrin sıxlığı $\rho = 1970 \text{ kq/m}^3$ olduğu halda; 0.0075 % nanosili-

ka əlavə etdikdə $\rho = 2000 \text{ kq/m}^3$; 0.04 %-də $\rho = 1920 \text{ kq/m}^3$; 0.18 %-də isə $\rho = 1990 \text{ kq/m}^3$ təşkil edir. Nanosilikanın tətbiqi nəinki son sıxılmada möhkəmlik həddinin artmasına kömək edir, həm də nanoəlavəli nümunələrin möhkəmliyini yığma sürəti artır (cədvəl 2, şəkil 3).



Şəkil 3. Bərkimə müddətindən asılı olaraq nümunələrin sıxılmada möhkəmliyinin artması (28 gündə sıxılmada möhkəmlik həddinə nisbətən)

Bərkimə müddəti, gün	Nanodispers hissəciklərin miqdarı, % kütlə			
	0	0.0075	0.04	0.18
3	50.3	55.3	54.5	60.3
7	72.1	78.8	86.9	81.0
28	100.0	100.0	100.0	100.0



Şəkil 4. Bərkimə müddətindən asılı olaraq M200 məhlulunun sıxılmada möhkəmliyinin artması

Nanosilikanın sement məhlulunun xassələrinə təsiri cədvəl 3-də göstərilmişdir. Sement məhlulu NORM sement zavodundan götürülmüş portland-sement əsasında 0.40 su/sement nisbətində hazırlanmışdır. Tədqiqatlarda standart kvars qumundan istifadə edilmişdir. Sınaqlar zamanı müəyyən edil-

Nanoəlavənin miqdarı, % kütlə	Sement daşının sıxlığı, kq/m ³	28 gün müddətində sıxılmada möhkəmlik həddinin dəyişməsi, %	Sıxılmada möhkəmlik həddinin əyilmədə möhkəmlik həddinə nisbəti
0	1935	0	6.4
0.0075	1820	0	9.7
0.0150	1870	8	9.2
0.0300	1875	21	11.2
0.0400	1860	12	8.3
0.0850	1800	3	6.3
0.1800	1880	14	8.5

mişdir ki, nanosilika əlavə etdikdə 28 gün bərkimə zamanı nümunələrin sıxılmada möhkəmlik həddi nəzərə alınmayan nisbətən 42 % artır (şəkil 4).

Nəticələr göstərdi ki, nanosilikanın tətbiqi təmiz sementdə olduğu kimi məhlullarda da eyni əslilik müşahidə olunur.

Ümumiyyətlə, təbii nanosilika sement-qum-su sisteminin xassələrinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Nanosilikanın məhlul şəklində çüzi miqdarda daxil edilməsi sement nümunələrinin sıxılmada möhkəmlik həddini əhəmiyyətli dərəcədə artırır. Nanosilikanın tətbiqi ilə sement sistemlərinin sıxılmada möhkəmlik həddi nəzərə alınmayan nisbətən daha sürətlə artır.

Sement sistemlərində möhkəmliyin artması na-

nohissəciklərin tətbiqi ilə əldə edilən nanoquruluşun yaranması ilə izah edilir. Bu nanohissəciklərin böyük səth sahəsinə malik olması və onun yüksək fiziki-kimyəvi aktivliyi ilə əlaqədardır.

Bələklə, aparılmış tədqiqatlar göstərdi ki, silisium nanohissəciklərinin səthinin təsiri nəticəsində sementin hidratasiya sürəti artır və kalsium-hidrosilikaların molekulyar səviyyədə quruluşunun məqsədyönlü formalaşması baş verir. Bu da sement matrisinin sıx quruluşunu formalaşdıraraq onun möhkəmliyini artırır. Nəticələr tikinti texnologiyasında sement materiallarının quruluşunun yaxşılaşdırılması və onların möhkəmlik, sıxlıq, sukeçirməməzlik, saxtaydavamlıq kimi xüsusiyyətlərinin yaxşılaşdırılmasında istifadə edilə bilər.

Ədəbiyyat siyahısı

1. *Quvalov A.A., Abbasova S.I.* Nanodispers doldurucuların məhlulların xüsusiyyətlərinə təsiri The XXVI International Scientific Symposium: "Şuşa: Triumph of Victory", Türkiyə, 2022, s. 250-253. <https://e.mail.ru/inbox/0:16535678471697621112/0/>
2. *Пономарев А.Н.* Перспективные конструкционные материалы и технологии, создаваемые применением нанодispersных фуллереноидных систем. – Вопросы материаловедения, 2001, № 2, с. 65.
3. *Пономарев А.Н.* Перспективные конструкционные материалы и технологии, создаваемые применением нанодispersных фуллереноидных систем. – Вопросы материаловедения, 2001, № 2, с. 65.
4. *Строцкий В.Н., Гордеева Е.В., Васкин В.М., Шитиков Е.С., Федоров Е.В.* Исследование физико-механических свойств высокопрочного бетона с добавкой микрокремнезема и ультрадисперсной углеродной добавкой с наночастицами размером 10–50 нм. – Научные труды ОАО "ЦНИИС" (Научно-исследовательский институт транспортного строительства) / Под ред. д.т.н., проф. А.А.Цернанта. – М.: Изд-во ОАО "ЦНИИС", 2008, с. 33-40.
5. *Quvalov A.A.* Nanodispers SiO₂ əlavəsinin tətbiqi ilə sement daşının quruluş əmələgətirməsinin idarə edilməsi Regional inkişafın təmin olunmasında innovativ tendensiyalar: "Reallıqlar və müasir çağırışlar" mövzusunda Respublika elmi konfransının materialları, 11-12 dekabr 2020-ci il, 2022, s. 40-42.
6. *Pat. AZ İ a20200045.* Beton və inşaat qarışıqları üçün üzvi-mineral modifikatorların alınması. Quvalov A.A., Abbasova S.I. Sənaye mülkiyyəti, İxtiralar, faydalı modellər. Rəsmi Bülleten 26.03.2004, 2020, № 12, s. 5-6. <http://patent.copat.gov.az/files/ixtira12pdf.pdf>
7. *Pat. AZ İ a20200038.* Qeyri-filiz materialların dispersləşdiricilərinin alınma üsulu. Quvalov A.A., Abbasova S.I. Sənaye mülkiyyəti, İxtiralar, faydalı modellər. Rəsmi Bülleten 26.03.2004, 2021, № 4, s. 5-6. <http://patent.copat.gov.az/files/%C4%B0xtira%2004%20pdf.pdf>
8. *Roddy Craig W., Chatterji Jiten, Cromwell Roger.* Well treatment composition and methods uti-lizing nanoparticles. United States Patent 7559369, 2009.
9. *Потанов В.В., Аллахвердов Г.Р., Сердан А.А. (мл.), Мин Г.М., Кауцкина И.А.* Получение водных зольей кремнезема мембранным концентрированием гидротермальных растворов. – Химическая технология, 2008, № 6, с. 14-22.

References

1. *Guvalov A.A., Abbasova S.I.* Nanodispers dolduruların mehlulların xüsusiyyətlərinə təsiri. XXVI International Scientific Symposium: "Shusha: Triumph of Victory", Türkiyə, 2022, s. 250-253. <https://e.mail.ru/inbox/0:16535678471697621112:0/>
2. *Ponomarev A.N.* Perspektivnyye konstruksionnyye materialy i tekhnologii, sozdavaemye primeneniemy nanodispersnykh fulleroidnykh system. – Voprosy materialovedeniya, 2001, No 2, s. 65.
3. *Ponomarev A.N.* Perspektivnyye konstruksionnyye materialy i tekhnologii, sozdavaemye primeneniemy nanodispersnykh fulleroidnykh system. – Voprosy materialovedeniya, 2001, No 2, s. 65.
4. *Strotskiy V.N., Gordeeva E.V., Vas'kin V.M., Shitikov E.S., Fedorov E.V.* Issledovanie fiziko-mekhanicheskikh svoystv vysokoprochnogo betona s dobavkoy mikroremnezema i ul'tradispersnoy uglerodnoy dobavkoy s nanochastitsami razmerom 10–50 nm. – Nauchnye trudy OAO "TSNIIS" (Nauchno-issledovatel'skiy institut transportnogo stroitel'stva) / Pod red. d.t.n., prof. A.A. Tsemanta. – M.: Izd-vo OAO "TSNIIS", 2008, s. 33-40.
5. *Guvalov A.A.* Nanodispers SiO_2 elavesinin tətbiqi ilə sement dashinin gurulush emegetiriminin idare edilməsi. Regional inkishafın temin olunmasında innovativ tendensiyalar: "Reallıqlar və muasir chaghırışlar" movzusunda Respublika elmi konfransinin materialları, 11-12 dekabr, 2020-ji il, 2022. s. 40-42.
6. *Pat. AZ I a20200045.* Beton və inşaət qarışıqları üçün uzvi-mineral modifikatorların alınması. *Guvalov A.A., Abbasova S.I.* Sənaye mülkiyyəti, İktiralar, faydalı modeller. Resmî büləten, 26.03.2004, 2020, No 12, s. 5-6. <http://patent.copat.gov.az/files/ixtira12pdf.pdf>
7. *Pat. AZ I a20200038.* Geyri-filiz materiallarının dispersləşdirijlərinin alınma usulu. *Guvalov A.A., Abbasova S.I.* Sənaye mülkiyyəti, İktiralar, faydalı modeller. Resmî büləten, 26.03.2004. 2021, No 4, s. 5-6. <http://patent.copat.gov.az/files/%C4%B0xtira%2004%20pdf>.
8. *Roddy Craig W., Chatterji Jiten, Cromwell Roger.* Well treatment composition and methods utilizing nano-particles. United States Patent 7559369, 2009.
9. *Potapov V.V., Allakhverdiyev G.R., Serdan A.A. (ml.), Min G.M., Kashutina I.A.* Poluchenie vodnykh zoley kremnezema membrannym kontsentrirrovaniem gidrotermal'nykh rastvorov. – Khimicheskaya tekhnologiya, 2008, No 6, s. 14-22.