

Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина
Буров А.М., канд. хим. наук
Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, г. Саратов

О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА НАНОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ ТЕРМОЛИЗА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ОПОКА-СаО, ПОДВЕРГНУТЫХ СОВМЕСТНОМУ ИЗМЕЛЬЧЕНИЮ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

Shoshin234@mail.ru

Измельчение смеси опоки и СаО в водных растворах сахарозы приводит к образованию в дисперсной системе наноструктур, характер которых определяется как содержанием сахарозы, так и исходным отношением опоки/СаО. Образующиеся наноструктуры легко дегидратируются при нагревании с образованием наночастиц различного характера. Исследование методом спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS) с последующим картированием (ESI) по атомам Са показало, что содержание кальция в продуктах термолита существенно снижено по сравнению с исходным материалом, а сами продукты термолита представляют собой силикатные твердые растворы кальция. Содержание СаО и сахарозы в исходной смеси может быть эффективным инструментом управления структурой образующихся при термолите наночастиц силикатов кальция.

Ключевые слова: опока, кальция окись, сахароза, измельчение, термическая дегидратация, просвечивающий электронный микроскоп, наночастицы.

Введение в состав композиции наночастиц различной природы – эффективная форма модификации цементных систем [1–4]. В качестве наномодификаторов возможно применение наночастиц оксидов железа, алюминия, меди и проч [5–9]. Однако наибольшее количество исследований посвящено применению кремнийсодержащих наночастиц, под которыми обычно подразумевают нанокремнезем или нано-SiO₂ [1, 2]. Причин для этого несколько: во-первых, нанокремнезем, обладая высокой пуццолановой активностью, эффективно связывает гидроокись кальция, повышая и плотность цементного камня, и коррозионную устойчивость цементного камня, и его прочность [10, 11]. С другой стороны, получение нанокремнезема – хотя и сложный, но отработанный процесс, позволяющий регулировать параметры наночастицы [2, 12, 13], да и сырьевые материалы для синтеза нанокремнезема не являются дефицитными, что особенно важно для массовой технологии.

Однако применению нано-SiO₂ сопутствуют свои сложности: например, агрегирование частиц нано-SiO₂ при концентрации добавки выше 3 % [6, 11], селективное и не всегда положительное взаимодействие нано-SiO₂ с компонентами цементных композиций, например – золами [14]. В то же время, близкое к микрокремнезему действие оказывают добавки наносиликатов кальция, способные влиять не только на скорость зародышеобразования нативных силикатов цементного камня, но и на их химический состав, степень полимеризации частиц C-S-H-фазы и, как следствие, на прочностные характеристики модифицированного камня [15, 16]. Есть и другая сложность – низкая произво-

дительность существующих методов синтеза наночастиц (в том числе и нанокремнезема), которая существенно ограничивает возможности массового применения наночастиц в строительной практике [2]. Нанокремнезем синтезируют, как правило, золь-гель методом, суть которого заключается в контролируемом гидролизе алкилсилоксанов или жидкого стекла в процессе изменения pH среды с последующим концентрированием и/или отделением наночастицы [1, 2, 12]. Синтез наносиликатов кальция еще более трудоемок [15].

Таким образом, поиск эффективных методов синтеза кремнийсодержащих наночастиц на фоне все возрастающего интереса к наномодификации является весьма актуальной задачей. И целью настоящей работы является поиск эффективных методов синтеза силикатных наночастиц, пригодных для использования в цементных композициях строительного назначения. При этом мы исходили из того, что применение в качестве наномодификаторов цементных систем рафинированных нанопроductов (в частности, монодисперсных систем) не всегда экономически целесообразно. Учитывая последнее, была предпринята попытка синтеза наночастиц силикатов кальция термической дегидратацией продуктов совместного помола СаО и кремнесодержащей породы в водной среде. Известно [17], что одним из результатов измельчения является увеличение удельной реакционной способности измельченного силиката, выражающейся, в частности, в росте его водорастворимости и пуццолановой активности – эффект хорошо изученный и положенный в основу различ-

ных технологий изготовления строительных материалов [18,19].

В качестве силиката была выбрана опока карьера села Поливановка Саратовской области,

характеризующаяся высоким содержанием SiO_2 (табл. 1); в качестве CaO – негашеная кальциевая строительная известь (ГОСТ 9179-77).

Таблица 1

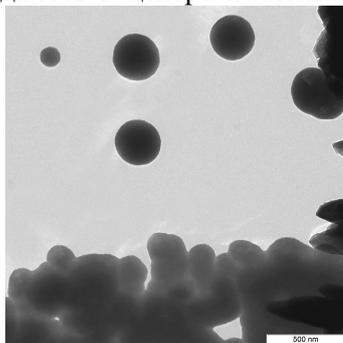
Химический состав опоки

Химический состав, мас.%					
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	п.п.п.
81,6	6,2	не более 1,5	1,4	1,15	8,15

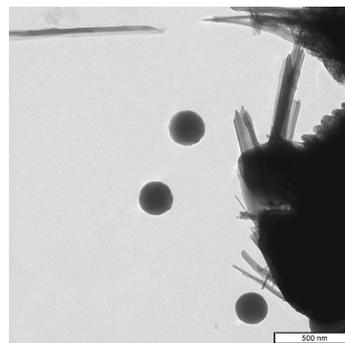
Измельчение проводилось в планетарной мельнице МП/0,5×4 при частоте вращения стакана 250–300 об/мин. Измельчение во всех случаях проводилось в течение 2 часов. Измельчение проводилось в присутствии сахарозы (2–10 % от массы силиката); контрольный образец измельчался без сахарозы. Образцы продуктов совместного измельчения исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120, Carl Zeiss (Германия). Электронно-микроскопическое исследование проводилось в центре коллективного пользова-

ния научным оборудованием в области физико-химической биологии и нанобиотехнологии «Симбиоз» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН.

Как показали исследования [20], мокрый помол смеси CaO -опока к массовому образованию изолированных наночастиц не приводит – наночастицы коалесцируют с образованием агрегатов микронного размера (рис. 1).

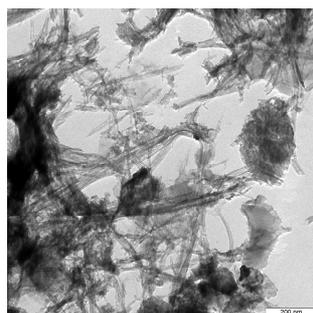


а

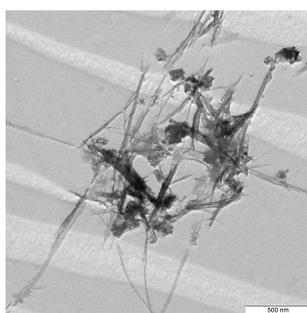


б

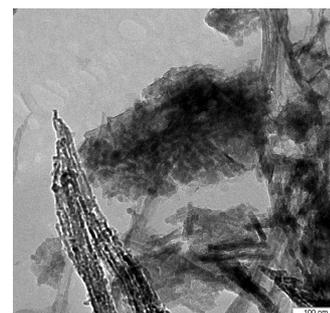
Рис. 1. Характерные элементы наноструктуры образца смеси опока/ CaO (2/3 масс.ч.), молотой в воде (контрольный образец).



а



б



в

Рис. 2. Характерные элементы наноструктуры образца смеси опока/ CaO (2/3 масс.ч.), молотой в растворе сахарозы (2 % от массы твердой фазы).

Как показали дальнейшие исследования, образующиеся структуры неустойчивы и при термической обработке до 200 °С разрушаются с образованием значительного количества изолированных наночастиц (рис. 4–6). Следует отметить, что в своем отношении к термообработке исследованные системы аналогичны цементным системам, модифицированным различными дисахаридами [21].

Характерно, что в зависимости от содержания углевода, а также CaO/SiO_2 отношения в исходной помольной смеси, меняется как характер наночастиц, так и их размерные характеристики. Например, при термообработке образца смеси опока/ CaO (2/3 масс.ч.), молотой в растворе сахарозы (2 % от массы твердой фазы) (система 1) (рис. 4) основная доля наночастиц представляет собой сферические образования

диаметром от 20 до 60 нм, среди которых частицы диаметром 30–50 нм составляют примерно 70 %. Среди продуктов термоллиза присутствуют

фрагменты волокнистой структуры исходной системы.

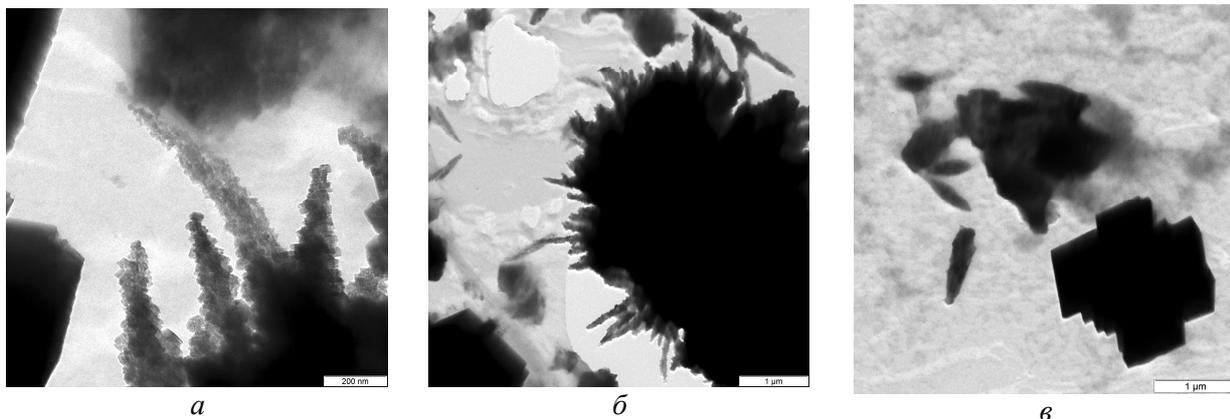


Рис. 3. Характерные элементы наноструктуры образца смеси опока/CaO (2/3 масс.ч.), молотой в растворе сахарозы (10% от массы твердой фазы)

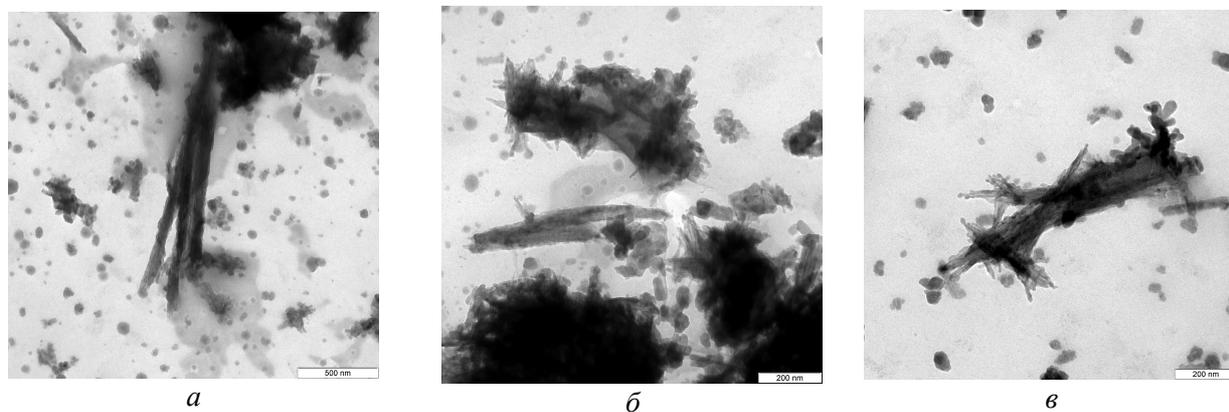


Рис. 4. Продукты термоллиза смеси опока/CaO (2/3 масс. ч.), молотой в растворе сахарозы (2 % от массы твердой фазы) (система 1)

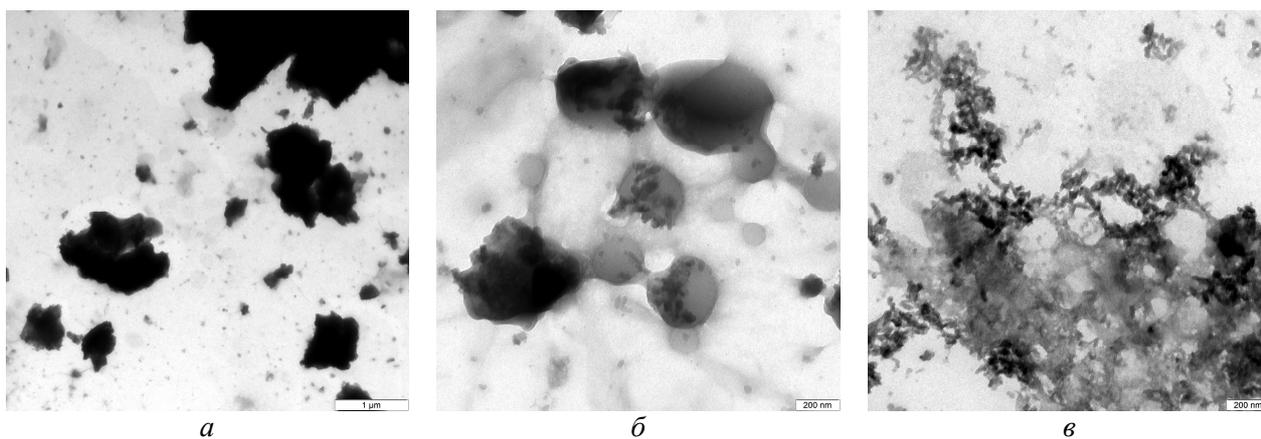


Рис. 5. Продукты термоллиза образца смеси опока/CaO (2/3 масс.ч.), молотой в растворе сахарозы (10 % от массы твердой фазы) (система 2)

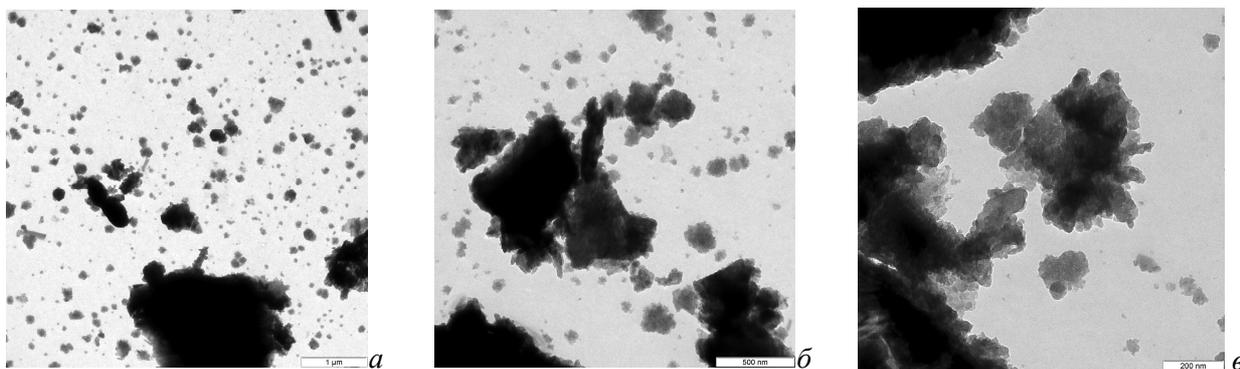


Рис. 6. Продукты термолитза образца смеси опока/CaO (3/2 масс. ч.) молотой в растворе сахарозы (10 %) (система 3)

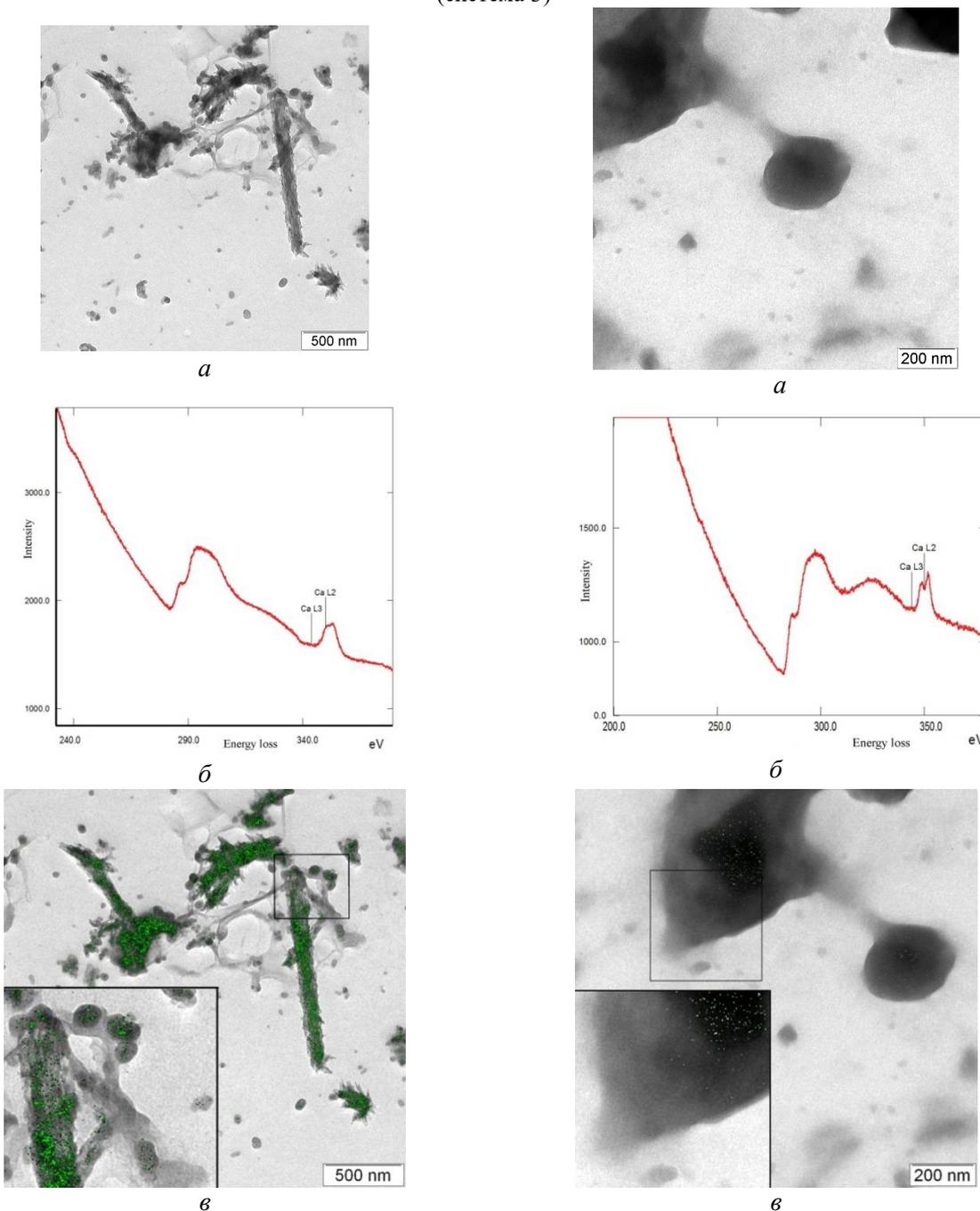


Рис. 7. Результаты EELS-исследования системы 1.
 а – продукты термолитза (система 1);
 б – EELS-спектр Ca нанобъекта системы 1;
 в – результаты ESI-картирования по Ca

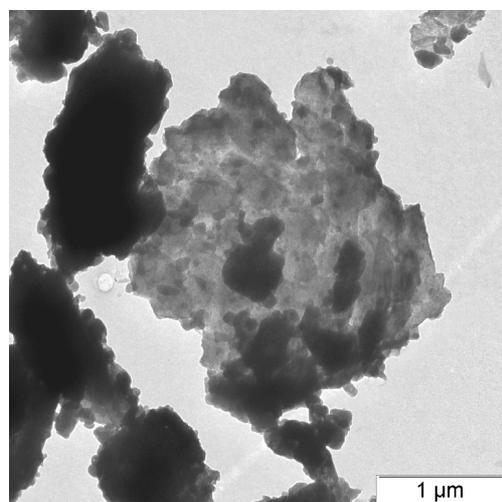
Рис. 8. Результаты EELS-исследования системы 2.
 а – продукты термолитза (система 2);
 б – EELS-спектр Ca нанобъекта системы 2;
 в – результаты ESI-картирования по Ca

Термообработка образца смеси опока/СаО (2/3 масс.ч.), молотой в растворе сахарозы (10 % от массы твердой фазы) (система 2) приводит к образованию в основном крупных (более 200 нм) частиц (рис. 5 б), но, в то же время, образуется, хотя и в незначительном количестве, наночаза с довольно узким коридором диаметров частиц - 15-30нм (рис. 5 а, в). Следует отметить, что среди частиц микронного размера встречаются как остатки исходной системы (частицы неправильной формы с неровными краями) (рис. 5 а), так и сферические образования – продукты компактизации более мелких наночастиц (рис. 5 б, в).

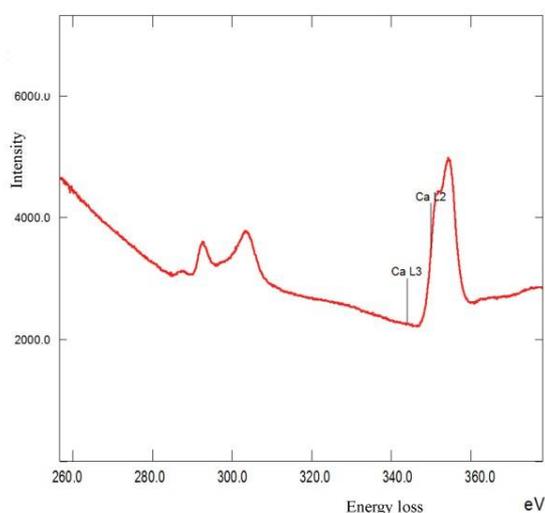
Термообработка образца смеси опока/СаО (3/2 масс. ч.) молотой в растворе сахарозы (10 %) (система 3) в равной степени образуются

как крупные (более 500нм) частицы (рис. 6 а–в), так и частицы наночаза с широким диапазоном размеров – от 10 до 100 нм (рис. 6 а, б). На микроснимках видно, что все наночастицы вне зависимости от размера имеют рваные края и представляют собой агломераты еще более мелких частиц (рис. 6 в).

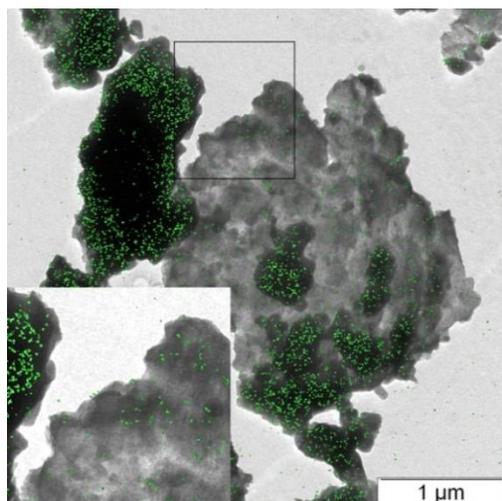
Для выяснения природы образующихся в процессе термолиза молотых систем наночастиц было предпринято исследование последних методом спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS) с последующим картированием (ESI) по атомам Са (рис. 7–9). Представленные энергетически-фильтрованные изображения (рис. 7–9) свидетельствуют о неравномерном распределении атомов Са между исходными частицами и новообразованиями.



а



б



в

Рис. 9. Результаты EELS-исследования системы 3.
а – продукты термолиза (система 3);
б – EELS-спектр Са наночастицы системы 3;
в – результаты ESI-картирования по Са.

Для всех исследованных систем 1–3 характерно повышенное содержание кальция в структуре исходных плотных частиц, образовавшихся в результате мокрого помола смеси опока/СаО (рис. 7–9 в). Это подтверждается наличием ха-

рактерного разрешенного дуплета Са L2,3 в области 340–360 эВ, соответствующего L2- и L3-краям электронной оболочки кальция. Продукты термолиза, представляющие собой округлые с низкой плотностью частицы, напротив, отли-

чаются малым содержанием кальция в своем составе (рис. 7–8 в), причем содержание кальция падает с понижением плотности продуктов термолита. Например, в системе 1 рыхлые продукты термолита, частично отделившиеся от исходной частицы, отличаются полным отсутствием кальция в своем составе (рис. 7 в). В то же время, продукты термолита, образовавшие изолированные наночастицы, зачастую содержат кальций в составе своего ядра (рис. 7 в), что может быть результатом сохранения ядром структуры исходной (маточной) частицы. Повышенное содержание кальция в ядрах частиц новообразований характерно и для системы 2 (рис. 8 в). Иная ситуация наблюдается в системе 3, где новообразования (область с меньшей плотностью) представляют собой продукты компактизации (спекания) частиц наносиликатов, при этом кальций равномерно распределен по всему профилю новообразований (рис. 9 в). Отсутствие у новообразований выраженной кристаллической структуры позволяет рассматривать их как твердофазный раствор кальция в SiO₂-матрице.

Таким образом, в процессе совместного измельчения опоки и окиси кальция в присутствии водных растворов сахарозы образуются наноструктуры, характер которых определяется как содержанием сахарозы, так и исходным отношением опока/CaO.

Формирующие наноструктуры продукты измельчения являются высокогидратированными системами и в условиях термообработки на воздухе распадаются с образованием наночастиц. Характер продуктов термолита определяется исходной структурой продуктов совместного измельчения модифицированной смеси опока/CaO.

Продукты термолита молотых модифицированных смесей опока/CaO представляют собой нанодисперсные силикатные твердые растворы, где содержание кальция и характер его распределения в объеме частиц определяется, в том числе, составом исходной помольной смеси.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – A review // *Construction and Building Materials*. 2010. Vol. 24. pp. 2060-2071.
2. Лотов В.А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий // *Известия томского политехнического университета*. 2007. Т. 311. №3. С.84-88.
3. Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M. How nanotechnology can change the concrete world: Part 1 // *American Ceramic Society Bulletin*. 2005. V.84. №10. pp. 14-18.
4. Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M. How nanotechnology can change the concrete world: Part 2 // *American Ceramic Society Bulletin*. 2005. V.84. №11. pp. 16-20.
5. Liu Xiaoyan, Chen Lei, Liu Aihua, Wang Xinrui. Effect of nano-CaCO₃ on properties of cement // *Energy Procedia*. 2012. № 16. pp. 991-996.
6. Senff L., Hotza D., Lucas S., Ferreira V.M., Labrincha J.A. Effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars // *Materials Science and Engineering*. 2012. A. 532. pp. 354-361.
7. Abdoli Yazdi N., Arefi M. R., Mollaahmadi E., Abdollahi Nejang B. To study the effect of adding Fe₂O₃ nanoparticles on the morphology properties and microstructure cement mortar // *Life Science Journal*. 2011. № 8(4). pp. 550-554.
8. Zhenhua Li, Huafeng Wang, Shan He, Yang Lu, Miao Wang. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite // *Materials Letters*. 2006. V. 60. pp. 356-359.
9. Nazari A., Riahi S. Effects of CuO nanoparticles on compressive strength of self-compacting concrete // *Sadhana*. 2011. Vol. 36, part 3. pp. 371-391.
10. Pengkun Hou, Jueshi Qian, Xin Cheng, Surendra P. Shah. Effects of the pozzolanic reactivity of nanoSiO₂ on cement-based materials // *Cement & Concrete Composites*. 2015. V.55. pp. 250-258.
11. Rong Z., Sun W., Xiao H., Jiang G. Effects of nanoSiO₂ particles on the mechanical and microstructural properties of ultra-high performance cementitious composites // *Cement & Concrete Composites*. 2015. V. 56. pp. 25-31.
12. Шабанова Н. А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П.Д. Саркисов. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.
13. Kyoung-Min K., Young-Sun H, Suk-Pyo K., Jun L. Effect of sodium silicate- and ethyl silicate-based nano-silica on pore structure of cement composites // *Cement & Concrete Composites*. 2014. V.49. pp. 84-91.
14. Pengkun H., Kejin W., Jueshi Q., Shiho K., Deyu K., Surendra P. S. Effects of colloidal nano-SiO₂ on fly ash hydration // *Cement & Concrete Composites*. 2012. V.34. pp.1095-1103.
15. Alizadeh R., Raki L., Makar J. M., Beaudoin J. J., Moudrakovski I. Hydration of tricalcium silicate in the presence of synthetic calcium-silicate-hydrate // *J. Mater. Chem*. 2009. № 19. pp.7937-7946.
16. Lindgreen H., Geiker M., Krøyer H., Springer N., Skibsted J. Microstructure engineer-

ing of Portland cement pastes and mortars through addition of ultrafine layer silicates // Cement & Concrete Composites. 2008. V.30. pp. 686-699.

17. Ходаков Г. С. Физика измельчения / Г.С. Ходаков. – М.: Наука, 1972. – 307 с.

18. Страхов А. В., Кончакова О. А. Развитие технологий производства теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла // Ресурсоэнерго-эффективные технологии в строительном комплексе региона. 2012. № 2. С. 271-275.

19. Траутвайн А. И., Ядыкина В. В., Гридчин А. М. Повышение реакционной способно-

сти наполнителей в результате помола // Строительные материалы. 2010. № 12. С.82-85.

20. Шошин Е.А., Поляков А.В., Горшков Н.В., Былинкина Н.Н., Буров А.М. Соотношение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - сахара как фактор влияния на морфологию аморфных гидросиликатов кальция // Научное обозрение. 2015. №16. С.168-179.

21. Шошин Е.А. Тимохин Д.К., Обычев Д.О. Формирование нанофазы портландцемента на ранних сроках твердения в присутствии дисахаридов // Научное обозрение. 2015. №4. С.159-168.

Shoshin E.A., Polyakov A.V., Burov A.M.

ABOUT THE POSSIBILITY OF THE SYNTHESIS OF NANO-CALCIUM SILICATE BY THE METHOD OF THERMOLYSIS OF MIXTURES MODIFIED BY FLASK- CaO , SUBJECTED TO CO-GRINDING IN THE PRESENCE OF WATER

Grinding a mixture of flask and CaO in aqueous solutions of sucrose leads to the formation in a dispersed system of nanostructures, the nature of which is determined both by the content of sucrose and the initial ratio of flask/ CaO . The resulting nanostructures become dehydration when heated with the formation of nanoparticles of different nature. The study by spectroscopy of energy losses of electrons (EELS) showed that the calcium content in the products of thermolysis is significantly reduced compared to the starting material and the products of thermolysis are silicate solid solutions of calcium. The content of CaO and sucrose in the starting material can be an effective instrument of governance structure formed during the thermolysis of the nanoparticles of calcium silicate.

Key words: flask, calcium oxide, sucrose, grinding, thermal dehydration, transmission electron microscope, spectroscopy of energy losses of electrons (EELS), calcium silicate nanoparticles.

Шошин Евгений Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов и технологии.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.

Адрес: Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

E-mail: Shoshin234@mail.ru

Поляков Андрей Владимирович, кандидат технических наук кафедры экспертизы и управления недвижимостью.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.

Адрес: Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77.

E-mail: polyakovsgtu@mail.ru

Буров Андрей Михайлович, ведущий инженер Центра Коллективного Пользования «Симбиоз».

Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН.

Адрес: 410012, г. Саратов, ул. Московская, 155, корп.1.

E-mail: Burov.anmi@gmail.com