Uzbek Journal of Physics

Vol.22(№2) 2020 PP.115-122

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ SiO_2 СТРУКТУРЫ ВОДЫ ПОД КОМПЛЕКСНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ АКУСТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ И ЕЕ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

С.З. Мирзаев, У.А. Ёкубов, О.В. Трунилина, Б.А. Аллаев*, В.Н. Авдиевич, Ш.Э. Курбанбаев

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз им.У.А.Арифова, ул. Дурмон йули, 33, 100125 Ташкент, Узбекистан, *bahtiyor_74_74@mail.ru

(Получена 11.10.2019)

Кларстерларнинг сувли эритмасида ишлаш учун зарур шарт-шароит яратадиган қўшни водород ва кислород атомлари орасидаги водород алоқалари тармоғидан келиб чиқган сувнинг таркибий хусусиялари SiO_2 нанозарралари билан модификацияланган табиий сувни комплексли фаоллаштириш технологиясини яратишга ва бетон-цемент аралашмаларини тайёрлашда ишлатилганда сейсмик бардошли мустаҳкам бетон ишлаб чиқаришга эришилиши кўрсатилган. Ишлаб чиқилган комплексли фаоллаштирувчини физик шартлари, сиқишдаги мустаҳкамлигини эталонли М-500 Д0 маркасидаги портланд-цемент наъмуналарига нисбатан 20% га ошириш имконини беради. Қориш суви сифатида 45 дақиқа давомида акустик майдонда комплекс фаоллаштириш (частотаси 22 кГц, қуввати 4.0 Вт/см^2) ва электрокимёвий ишлов бериш (кучланиш 15 В, ток зичлиги 4.5 мА/см^2, пўлат электродлар) жараёнидан ўтказилган оддий водопровод суви ишлатилди.

Показано, что особенности структурных свойств воды, обусловленные сетью водородных связей между соседними атомами водорода и кислорода, создающих предпосылки для функционирования в водном растворе кластеров, способствуют созданию технологии комплексного активирования природной воды, модифицированной наночастицами SiO_2, с целью ее использования для затворения бетонно-цементной смеси при изготовлении сейсмостойкого высокопрочного бетона. Физические условия разработанного комплексного активирования позволяют достичь увеличения прочности на сжатие на 20% для испытанных образцов в сравнении с эталонным образцом бетонной смеси на основе портландцемента марки М-500 Д0. В качестве воды затворения использовали обычную водопроводную воду, модифицированную наночастицами SiO_2 размером 40 нм, подвергнутую процессу комплексной активации акустическим полем (частота 22 кГц, мощность 4.0 Вт/см^2) и электрохимической обработкой (напряжение 15 В, плотность тока 4.5 мА/см^2, стальные электроды) в течение 45 мин.

The complex activation technology for fabrication of the high-strength aseismic concrete was developed with using nature water modified by SiO_2 nanoparticles. Concrete strength on 20% increasing is provided due to conditions of complex activation process. The features of water structure, conditioned by network of hydrogen bonding between neighboring hydrogen and oxygen atoms, create prerequisites to occurrence of clusters and clathrates around modification molecules and growth of crystallization centers number in concrete during process. Portland-cement M500 D0, nature water modified by SiO_2 nanoparticles were used to concrete samples. Water activation was performed by acoustic field (22 kHz; 4.0 Wt/sm^2) and electrochemical processing (15 V; 4.5 mA/sm^2) during 45 min.

I. ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные и теоретические исследования структуры и свойств воды под влиянием внешних воздействий, обеспечивающих возможность ее целенаправленного регулирования, имеют большое практическое значение при

использовании в производственных и технологических процессах, связанных с ее гидратирующими способностями. Усилить процессы гидратации можно добавлением структурирующих агентов, например, таких как наночастицы SiO_2, размеры и концентрация которых взаимозависимы. Несмотря на существование различных моделей воды, главной отличительной особенностью каждой из них является установленный экспериментально факт наличия сложной разветвленной сетки водородных связей, в которой присутствует ближний порядок. Кластерные и клатратные модели подразумевают дополнительное образование пульсирующих полостей различного размера, которые могут содержать в своем внутреннем объеме как отдельные блуждающие мономолекулы самой воды, так и молекулы-гости, повышающие стабильность структуры [1-3]. Особенно актуальны эти процессы при использовании модифицированной наночастицами диоксида кремния активированной воды для приготовления бетонной смеси при заливке фундаментов возводимых объектов промышленного и гражданского строительства, а также многочисленных изделий из бетона, пенобетона, железобетона. Эти сооружения должны соответствовать, прежде всего, прочности на сжатие, обеспечивающей сопротивление всем видам нагрузки, и учитывать особенности грунта [4]. Для достижения этой цели при изготовлении бетонных смесей предусматривается использование как различных композиционных добавок, позволяющих модифицировать важнейшие эксплуатационные свойства [5], так и привлечение комплексных методик активирования воды затворения для обеспечения упрочнения и сейсмостойкости итогового продукта.

Для улучшения эксплуатационных параметров бетона в настоящее время получили широкое распространение различные технологические способы: ультразвуковое, электрохимическое, электромагнитное активирование воды затворения, использование эффективных модифицирующих химических добавок, а также подбор дисперсного диапазона смеси заполнителя. Наиболее эффективно удается повысить значения эксплуатационных характеристик бетона, связанных с прочностью и сейсмостойкостью, активированием воды затворения с помощью акустических, электрических или электромагнитных полей, способствующих стабилизации структурных и эксплуатационных характеристик продукта. Ультразвуковые и электромагнитные волны, применяемые для активации, значительно повышают однородность результирующего продукта, способствуя его сейсмической, экологической и климатической устойчивости, которые актуальны при возведении опор креплений солнечных элементов [6]. Такие методы обработки воды затворения интенсивно разрабатываются, наряду с химической модификацией портландцементных систем, путем введения в них органических и минеральных добавок, с учетом того, что присутствующая в бетонной смеси вода является ее активной составляющей. В процессе образования химических связей и адсорбционных границ вода определяет гидратацию и ее параметры в течение формирования и созревания бетонного камня, включая темпы его твердения и упрочнения, что в итоге задает значения прочности и сейсмостойкости строительных конструкций. Поскольку активность воды зависит от ее энергетического состояния, различные физические воздействия на ее структуру интенсифицируют протекающие с ее участием процессы. В частности, активирование воды акустическими или электрическими полями вызывает не только изменение ее ионного состава, но и приводит к росту показателей

активности ионов водорода и структурированию водородных связей. Указанные физические воздействия сообщают воде высокую химическую и гидратационную активность. При этом бетонные системы, полученные с использованием активированной воды затворения, приобретают заранее заданные технологические свойства.

II. АКУСТИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АКТИВИРОВАНИЯ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ

Для затворения бетонного раствора, применяемого в строительстве, обычно используется природная вода с различным ионным составом, который во многом определяет поведение ее структуры в результате влияния акустического поля, электрохимического воздействия или модификации различными добавками [3, 7-11]. Влиянием на ионный состав используемой для затворения воды можно управлять эксплуатационными свойствами получаемого бетонного камня. Кристаллы окисногидроксидных железистых соединений размером от 1 до 100 нм с большой вероятностью образуются при электрохимическом активировании воды затворения с использованием стальных электродов. При этом образование и коагуляция сопутствующих мицеллярных структур переменного состава способствуют их стабилизации. Взаимодействуя в дальнейшем с акустическим и электрическим полями, образовавшиеся стабилизированные надмолекулярные структуры становятся центрами кристаллизации и, активно участвуя в процессе гидратации, влияют на механические свойства, плотность и структуру бетонно-цементного камня. В случае применения алюминиевого анода околокатодный раствор подщелачивается в результате восстановления водорода на катоде, обеспечиваемого термодинамическими свойствами системы алюминий-вода. Таким образом, возможность электрохимического активирования воды обеспечивается образованием стабилизированных мицеллярных структур в результате накопления дисперсного субстрата гидраргиллита в процессе окисления алюминия, когда в щелочной среде накапливается алюминат AlO_2^- при растворении гидроокиси алюминия. В процессе прохождения электрического тока катодный потенциал в водном растворе смещается в сторону отрицательных значений. При этом реализуется восстановление образований с положительным зарядом, особенности которого определяются зарядом, концентрацией и структурой возникших ассоциатов (ионы, мицеллы, кластеры и др.) Молекулярные и структурно-химические представления и их развитие позволяют не только объяснить способность молекул воды к образованию водородных связей, но и дать обоснование роли связанной этими водородными связями воды в физико-химических процессах гидратации и формировании механических и термодинамических свойств веществ. Возникающие при этом особенности физических свойств воды определяют предпосылки для функционирования в растворах кластерных образований, интенсификация которых инициируется параметрами процедуры ее активирования [12, 13].

III. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ И ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ПРОЦЕСС АКТИВИРОВАНИЯ

В жидкой воде слабыми взаимодействиями Ван-дер-Ваальса, с одной стороны, а также ковалентными и ионными связями, с другой стороны, задается

энергетический интервал, в котором промежуточное значение занимает водородная связь, которая составляет от 5 до 10 ккал/моль, что на порядок меньше энергии O–H связи в воде, составляющей 109 ккал/моль [14, 15]. Тепловые флуктуации в жидкой воде приводят к тому, что водородные связи существуют в «мерцающем» режиме, постоянно возникая и распадаясь. Кооперативность взаимодействия, являясь важным свойством, способствует развитию подобия «цепной реакции», инициируя разветвление сетки водородных связей. Молекулы воды при этом совершают как колебательные, так и вращательные движения, а также хаотически перемещаются в объеме.

Таким образом, в водных растворах в нормальных условиях (1 атм, 22°C) возникает аутопротолиз, связанный с отрывом H^+ от молекулы H_2O, перемещение и присоединение которого к соседней молекуле воды приводит к образованию ионов состава H_2O^+, $H_5O_2^+$, $H_7O_2^+$, $H_9O_4^+$ и т.п. В рамках протекающих процессов вода может быть рассмотрена в виде ассоциированной жидкости, благодаря водородным и слабым межмолекулярным ван-дер-ваальсовым силам, непостоянным во времени, примером чего может служить димер воды $2H_2O \leftrightarrow H_2O+HOH$ [15]. Неоднородности в структуре воды, возникающие в течение таких процессов, характеризуют ее как двухфазную неоднородную систему, имеющую ближний порядок, т.е. упорядоченность в первой координационной сфере. Статистический характер этой упорядоченности ведет к флуктуациям не только плотности, но и ориентации. Пространственная ориентированность водородной связи позволяет каждой молекуле H_2O иметь четыре направления для ее возникновения – это две неподеленные электронные пары у атома кислорода и два нескомпенсированных положительных заряда у атома водорода. Таким образом, каждая молекула жидкой воды имеет возможность для образования водородных связей с четырьмя другими такими же молекулами. Это приводит к формированию тетраэдрической кристаллической структуры в ближнем порядке, которая имеет тенденцию образовывать устойчивые в короткие промежутки времени изолированные кластеры. Устойчивость таких кластеров зависит от их заряженности или нейтральности.

Методами ИК-спектроскопии, фемтосекундной лазерной спектроскопии, масс-спектрометрического анализа установлено, что кластеры, состоящие из 20 молекул воды и протона в составе иона гидроксония H_2O^+, образуют кластерные ионы $(H_2O)_{20}H_2O^+$ или $(H_2O)_{21}H^+$, являющиеся более устойчивыми. Это объясняется клатратной структурой, в которой молекулы H_2O образуют додекаэдры с внутренней полостью, заполненной положительно заряженным ионом гидроксония H_2O^+. Вокруг присутствующих в воде модифицирующих наночастиц – ионов, молекул, различной природы агрегатов – образуются гидратные оболочки. Согласно модели гидрофобной гидратации, молекулы воды образуют клатратную структуру вокруг растворенных молекул модификатора. Устойчивость клатратов зависит от природы молекулы-гостя, концентрации, температуры, давления [1, 2].

Химический потенциал модифицирующей наночастицы, которую можно рассматривать в рамках нанотермодинамики [16] как надмолекулу, состоящую из совокупности $\{n\}$ структурных единиц (n_1 структурных единиц первого сорта, n_2 структурных единиц второго сорта и т.д.), используя результат статистической механики для обычных молекул (как приводится в [16]) имеет вид:

$$\mu_{\{n\}} = G^0_{\{n\}} + kT\ln(c_{\{n\}}\Lambda^3_{\{n\}} f_{\{n\}}, \quad (1)$$

где $\mu_{\{n\}}$ – химический потенциал надмолекулы, $G^0_{\{n\}}$ – энергия Гиббса надмолекулы $\{n\}$ в данной среде при условии покоящегося центра масс и отсутствия других надмолекул, k – постоянная Больцмана, T – температура, $c_{\{n\}}$ – концентрация надмолекул, $\Lambda_{\{n\}}$ – средняя длина волны де Бройля и $f_{\{n\}}$ – коэффициент активности надмолекул, отражающий их взаимодействие. Средняя длина волны де Бройля надмолекулы определяется:

$$\Lambda_{\{n\}} \equiv h(2\pi m_{\{n\}} kT)^{-1/2}, \quad (2)$$

где h – постоянная Планка, $m_{\{n\}}$ – масса надмолекулы, состоящая из масс структурных единиц $m_{\{i\}}$

$$m_{\{n\}} = \Sigma\, m_{\{i\}} n_{\{i\}}. \quad (3)$$

Величина $G^0_{\{n\}}$ содержит учет взаимодействия надмолекулы со средой; если включить в $G^0_{\{n\}}$ коэффициент активности $f_{\{n\}}$ в составе величины $kT\ln f_{\{n\}}$, выражение для химического потенциала примет вид:

$$\mu_{\{n\}} = G^0_{\{n\}} + kT\ln(c_{\{n\}}\Lambda^3_{\{n\}}, \quad (4)$$

где $G^0_{\{n\}}$ уже учитывает взаимодействие надмолекулы не только со средой, но и с другими надмолекулами.

Рассмотрение процесса растворения наночастицы в рамках нанотермодинамики позволяет получить неравенство (для случая $w^{\alpha\beta} \gg kT$ и $w^{\alpha\sigma} \gg kT$)

$$n^{1/3} < (bw^{\alpha\sigma}) / w^{\alpha\beta}, \quad (5)$$

где $w^{\alpha\beta}$ – работа переноса структурной единицы из надмолекулы в раствор; $w^{\alpha\sigma}$ – работа переноса структурной единицы на поверхность надмолекулы; b – численный коэффициент, зависящий от химического строения и геометрической формы надмолекулы. Последнее неравенство указывает на возможность существования границы размеров частиц, ниже которой устойчивое их существование в растворе невозможно, и они могут возникать лишь путем флуктуаций. Нанотермодинамика дает условие для наиболее вероятной формы возникающих надмолекулярных образований:

$$w^{\alpha} n + w^{\alpha\sigma} b n^{2/3} - (kT/2)\ln(I_1 I_2 I_3) + kT\ln f_{\{n\}} = \min, \quad (6)$$

где I_1, I_2, I_3 – главные моменты инерции; если w^{α} – работа переноса структурных единиц вглубь образованной структуры не зависит от ее формы, это условие приобретает вид:

$$w^{\alpha\sigma} b n^{2/3} - (kT/2)\ln(I_1 I_2 I_3) + kT\ln f_{\{n\}} = \min. \quad (7)$$

Управлять свойствами самоорганизованных систем в жидкой наноматрице можно с помощью модифицирования ее наночастицами различного типа. Это могут быть фуллерены, углеродные нанотрубки, наночастицы SiO_2 и т.п., которые вовлекаются в процесс самоорганизации как гидрофобные объекты взаимодействий Ван-дер-Ваальса и обеспечивают всё многообразие протекающих релаксационных процессов [17].

IV. ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОГО АКТИВИРОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ

Для приготовления бетонной смеси использовали портландцемент марки М-500 Д0 по ГОСТ 31108-2003. В дополнение к стандартным составляющим в качестве модифицирующей добавки применяли наноразмерный (40 нм) диоксид кремния. При этом решающую роль играет дисперсность наполнителя, увеличение которой позволяет снизить оптимальный расход добавки. В качестве воды затворения использовали обычную водопроводную воду, подвергнутую процессу комплексной активации акустическим полем (частота 22 кГц, мощность 4.0 Вт/см^2) и электрохимической обработки (напряжение 15 В, плотность тока 4.5 мА/см^2, стальные электроды) в течение 45 мин. Образец сравнения изготавливали аналогично, но без модификации и активации воды затворения. Испытания проводили на изготовленных из бетонной смеси образцах размером 40×40×160 мм^3 на 28 день после их заливки по стандартным методикам: «Бетоны. Методы для определения прочности по контрольным образцам (ГОСТ 10180-90)»; «Бетоны. Методы для определения плотности (ГОСТ 12730.1-78.)»; «Метод нестационарного теплового потока (Transient Hot Bridge) для определения теплопроводности, температуропроводности и теплоемкости». Результаты приведены в таблице.

Таблица. Физические параметры разработанного сейсмостойкого бетонного состава.

№	Эксплуатационные параметры	Разработанный состав	Образец сравнения	Аналог 1	Аналог 2
1	Прочность при сжатии, МПа (кгс/см^2)	60.9 (621)	50.6 (516)	73.0	105.7
2	Плотность, кг/м^3	1572	1391	1518	4060
3	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0.630	0.788	0.691	–
4	Удельная теплоемкость (при 25°С), кДж/(кг·К)	1.321	1.174	1.204	–

В качестве аналогов 1 и 2 рассматривались патенты РФ, приведенные в ссылках [18] и [19] соответственно. Из результатов видно, что разработанный бетонный состав по значениям приведенных в таблице параметров близок к классу высокопрочных легких бетонов (аналог 1), в то время как прочность при сжатии более, чем на 20%, превышает прочность образца сравнения, но на 40% меньше прочности аналога 2, особо тяжелого радиационно-стойкого высокопрочного бетона, что объясняется отсутствием в разработанном образце влагоудерживающей тяжелой добавки в виде отходов продукции черной металлургии. При этом образцы из разработанного состава характеризуются значениями предела прочности при сжатии 621 кгс/см^2, что согласно требованиям ГОСТ 10178-85, относит их к гарантированной марке 600, в то время как образец сравнения имеет марку 500, что свидетельствует о возможности повышения марки бетона применением активированной разработанным способом воды затворения.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование модификации различными наночастицами для управления поведением наножидкости [20-22], каковой становится вода затворения в этом

процессе, наиболее эффективно при одновременном применении электрохимического метода активации и воздействия акустических полей на ее структуру. Нами разработаны новые технологические подходы, основанные на использовании водно-дисперсионных составов [23], которые в настоящее время успешно вытесняют продукцию на основе органических растворителей, являясь экологически более безопасными как в производстве, так и в эксплуатации. В процессе дальнейшей технологической модификации с использованием диоксида кремния материал приобретает заранее заданные свойства, необходимые в практическом применении. В этом направлении оптимально сочетаются полезные свойства минеральных и органических компонентов, функционирующих как порообразователи, диспергаторы, стабилизаторы, вяжущие. В процессе испытаний бетонных смесей наиболее эффективно зарекомендовал себя комбинированный метод активации воды затворения, сочетающий ультразвуковой и электрохимический способы воздействия. Благодаря синергетическим процессам в растворителе, значительно повышается эффективность эксплуатационных характеристик, выраженных в способности к стабилизирующим, гидратируюшим, упрочняющим свойствам. Сочетание таких параметров дает возможность создания модифицированных цементно-бетонных растворов повышенной прочности и сейсмостойкости. Это свидетельствует о перспективности разработанной технологии для применения при изготовлении бетонных конструкций широкого профиля.

Авторы выражают благодарность Министерству инновационного развития Республики Узбекистан за финансовую поддержку проведенных исследований.

Работа выполнена в рамках Государственной программы прикладных научно-исследовательских проектов Республики Узбекистан (ФА-Атех-018-44).

ЛИТЕРАТУРА

1. Shui Yin Lo, Xu Gengb, David Gann, Physics Letters A **373**(42), 3872-3876 (2009).
2. M.F. Chaplin, Biophys. Chem. **83**(2), 211-221 (2002).
3. В.М. Бахир. Электрохимическая активация. Изобретения, техника, технология (Москва, «Делфин Аква», 2014).
4. В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. Добавки в бетон (Москва, Стройиздат, 1978).
5. В.Г. Батраков. Модифицированные бетоны (Москва, Стройиздат, 1998).
6. M.Sh. Kurbanov, Kh.B. Ashurov, B.M. Abdurakhmanov, Applied Solar Energy **54**(2), 85–90 (2018).
7. В.И. Касаткина, С.В. Федосов, М.В. Акулова, Строительные материалы №11, 58-59 (2007).
8. В.А. Помазкин, Строительные материалы №2, 14-16 (2003).
9. В.Д. Семенов, Г.Д. Семенова, А.Н. Павлова, Ю.С. Саркисов. Электрохимически активированная вода в технологии цементных систем (Томск, ТУСУР, 2007).
10. В.В. Ажаронок, Н.Х. Белоус, С.П. Родцевич, Инженерно-физический журнал **82**(6), 1086-1092 (2009).
11. В.Т. Фомичев, В.Т. Ерофеев, Д.В. Емельянов, А.А. Матвиевский, Е.А. Митина, Фундаментальные исследования №4, 145-151 (2015).
12. С.Д. Захаров, И.В. Мосягина. Кластерная структура воды (обзор). Физический институт им. П.Н Лебедева РАН, Препринт (Москва, 2011).
13. И. Игнатов, О.В. Мосин, Б. Великов, Интернет-журнал “Науковедение” 04ТВН313, №3 (2013).
14. S.J. Grabowski, Chem. Phys. Lett. **338**, 361-366 (2001).

15. R. Ludwig, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 5481-5387 (2002).
16. А.И. Русанов, Рос. хим. журн. (Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) L(2), 145-151 (2006).
17. S.Z. Mirzaev, S.Q. Telyaev, Uzb. J. Phys. **14**(5-6), 322-325 (2012).
18. Е.В. Королев, Е.С. Касаткин. Патент RU 2515450.
19. В.А. Штырляев. Патент RU 2436750.
20. Sh. Kurbanbaev, S. Telyaev, O. Trunilina, S. Mirzaev. In: Book of Abstract of 46-th IUPAC World Polymer Congress (MACRO, 2016, Istanbul, Turkey, 2016).
21. S.Z. Mirzaev, U.A. Yokubov, S.K. Telyaev. In: Book of Abstract of The 7-th CAS-TWAS Symposium on Green Technology (Beijing, China, 2018).
22. Б.А. Аллаев, С.З. Мирзаев, О.В. Трунилина, Ш.Э. Курбанбаев. Материалы Международной научно-технической конференции «Перспективы применения инновационных технологий в сфере архитектуры и строительства» (Самарканд, 2016).
23. Ш.Э. Курбанбаев, С.З. Мирзаев, Проблемы архитектуры и строительства №2, 107-111 (2016).
24. Sh. Kurbanbaev, S. Mirzaev, Journal of Engineering and Technology (JET) **6**(1), 7-10 (2016).