

КОНЦЕПЦІЯ НАНОМОДИФІКУВАННЯ ЦЕМЕНТУЮЧИХ СИСТЕМ ДЛЯ ШВИДКОТВЕРДНУЧИХ ВИСОКОФУНКЦІОНАЛЬНИХ БЕТОНІВ

© Марушак У. Д., 2016

Показано, що одним з інноваційних напрямів одержання високофункціональних швидкотверднучих бетонів є застосування нанотехнологічних прийомів, пов'язаних з напрямленим керуванням процесами структуроутворення завдяки введенню наномасштабних елементів. Проаналізовано стратегії реалізації нанотехнологій при виготовленні бетонів, що ґрунтуються на введенні первинних нанорозмірних спеціально синтезованих компонентів або безпосередньому синтезі наномасштабних об'єктів в об'ємі матеріалу і на границі розподілу фаз. Оптимізація упакування частинок портландцементних систем ультрадисперсними мінеральними добавками визначає початкову щільність системи, а наявність енергетично-активних ультрадисперсних частинок у складі мінеральної добавки стимулює процеси нуклеації в міжзерновому просторі, що спричиняє прискорення реакцій, пов'язаних з пуцолановою активністю мінеральних добавок з утворенням волокнистих CSH-фаз у неклінкерній частині цементної матриці. Показано, що ультрадисперсні частинки з високими значеннями питомої поверхні і “надлишкової поверхневої енергії” сприяють повнішому синергічному ефекту інших компонентів та забезпечують напрямлене керування процесами раннього структуроутворення цементуючих систем, отримання підвищеної ранньої та стандартної міцності наномодифікованих бетонів.

Ключові слова: наномодифікування, високофункціональний швидкотверднучий бетон, ультрадисперсні мінеральні добавки, структуроутворення, поверхнева енергія, рання міцність.

The article shows that one of the innovative ways of obtaining of High performance rapid-hardening concretes is the use of nanotechnology techniques related to the directed process of structure formation by modifying of nanoscale elements. The strategies for the implementation of nanotechnology in the manufacture of concrete - the adding of primary specially synthesized nanoscale components or direct synthesis of nanoscale objects in the space of material and on the boundary interface are analysed. The packing particles optimizing of Portland cement systems by ultrafine mineral additives determines the density of the primary system, and the availability of energy-active ultrafine particles in mineral additives stimulate nucleation processes in the intergranular space, causing acceleration pozzolanic reactions of ultrafine additives with formation a fibrous CSH-phase in unclinker part of the cement matrix. It was shown that ultrafine particles are characterized by high values of specific interfacial area and “excess surface energy”, promoted more complete synergic effect of other components activity and provided directed control by processes of early structure formation of cementations systems, obtaining high early strength of nanomodified concretes.

Key words: nanomodification, High performance rapid hardening concrete, ultrafine mineral additive, structure formation, surface energy, early strength.

Вступ. Одним з пріоритетів сучасного будівельного виробництва є розроблення високофункціональних бетонів з покращеними технологічними та експлуатаційними властивостями для

проектування та зведення складних інженерних конструкцій і споруд житлового, дорожнього, гідротехнічного будівництва. Технологічна ефективність інноваційних конструкційних матеріалів визначається високими показниками рухливості, ранньої та проектної міцності, що забезпечує зниження енерго- та ресурсомісткості під час їх виготовлення, укладання, тверднення в різних температурних умовах. Експлуатаційна надійність бетонів пов'язана з довговічністю, збереженістю працездатності в процесі експлуатації, що забезпечується високою міцністю, низькою проникністю, підвищеною корозійною стійкістю, компенсованою усадкою чи розширенням. Вирішення завдання одержання високофункціональних швидкотверднучих бетонів з необхідними властивостями значною мірою реалізується завдяки впровадженню нанотехнологічних прийомів, що ґрунтуються на направленому формуванні структури матеріалу як гетерогенної, багатофазної системи складної ієрархії від нано- до макроструктурного рівня модифікуванням нанорозмірними частинками.

Постановка проблеми. Впровадження в технологію бетонів ефективних модифікаторів структури і властивостей на нанорівні підвищує їхні функціональні характеристики та дає змогу одержати нові за складом та якісно відмінні за структурою та властивостями конструкційні та спеціальні матеріали завдяки підвищеній активності нанодобавок розміром менше за 100 нм у структурі цементної матриці. Комплекс фізико-хімічних взаємодій у структурі цементного каменю на нанорівні створює можливість змінювати реакції гідратації, розкриваючи нові закономірності для розуміння природи гідратних фаз (нанонаука), а також розроблення високофункціональних бетонів (нанотехнології), що забезпечує контрольоване і екологічно чисте виробництво портландцементів і бетонів. Разом з тим, відсутні дані про однозначну оцінку ефективності нанотехнологій та механізм структуроутворення будівельних композитів у присутності різних видів нанодобавок, що не дає можливості визначити раціональні напрями наноструктурування будівельних матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Нанотехнології розглядають як область фундаментальної і прикладної науки, яка передбачає сукупність теоретичного обґрунтування, практичних методів дослідження, аналізу, синтезу, а також методів виробництва і застосування матеріалів із заданою атомарною структурою шляхом направленою керування окремими частинками з розмірами в діапазоні від 1 до 100 нм та організації речовини на атомно-молекулярному рівні, що дає змогу управляти макровластивостями речовини [1]. При переході від макро- до нанорозміру відбуваються значні зміни хімічної реакційної здатності, механічних властивостей, поверхневої енергії і морфології поверхні композитів. Потенціал наноматеріалів з розміром частинок меншим за 1 мкм ґрунтується на розмірному ефекті, що поширюється в інтервалі 1-100 атомно-молекулярних діаметрів і полягає у виникненні якісних змін фізико-хімічних властивостей та реакційної здатності, пов'язаних із зростанням кількості поверхневих атомів та їх внеску в загальний енергетичний стан системи [2]. При цьому розглядають такі типи наноматеріалів, як нанопористі структури, наночастинки, нанотрубки та нановолокна, нанодисперсії, нанокристали та нанокластери, які належать до колоїдних частинок з різним рівнем дисперсності і підпорядковуються законам колоїдної хімії [3]. Згідно з класифікацією А. Д. Зимона [4], за геометричним принципом дисперсні системи можуть містити тривимірні наночастинки (3D-нанооб'єкти), в яких три розміри входять в наноінтервал; двовимірні, поперечні розміри яких відповідають нанорівню, а довжина може бути довільної величини; та одновимірні, в яких один розмір знаходиться в наноінтервалі, а два інші можуть бути які завгодно великі. При цьому дисперсні системи, що містять понад 10 об. % наноелементів, належать до наноматеріалів, а при вмісті наночастинок, меншому за 10 об. % – до наномодифікованих матеріалів [5].

Бетон як композиційний матеріал характеризується полідисперсною структурою з багаторівневою організацією, що дає змогу застосовувати структурні характеристики кожного рівня, забезпечуючи їх оптимальні значення, для ефективного керування властивостями. Цементуючі дисперсні системи є об'єктами досліджень колоїдної хімії, особливістю яких є висока концентрація частинок в одиниці об'єму і властивості яких описуються молекулярно-кінетичною теорією [6]. Гідратований портландцементний камінь утворює водно-дисперсну систему,

представлену міжпоровою рідиною (дисперсійне середовище) та продуктами гідратації (дисперсна фаза). При цьому кристалогідрати розміром 200–600 нм є структурними елементами субмікрорівня, а гідросилікатний гель (до 100 нм) – колоїдного рівня, які визначають нанорівень структури цементного каменю та властивості композиційних матеріалів на його основі [7, 8]. З погляду поромеханіки глобули гелю C-S-H, в яких знаходиться до 18 % внутрішніх нанопор, заповнених структурною водою, відповідають за поропружні властивості, зумовлюючи поведінку матеріалів на основі портландцементів при висушуванні, під навантаженням і при старінні [9]. У зв'язку з цим управління наноструктурою зрівнює бетон з високотехнологічними матеріалами, структура яких може бути запроектована за специфічними функціональними критеріями: міцності, довговічності, зниженого рівня впливу на навколишнє середовище.

Модифікування однорідних на мікрорівні матеріалів наночастинками є результативніше порівняно з модифікуванням мікронеоднорідних композиційних матеріалів, до яких належить бетон. Принцип рецептурно-технологічної досконалості таких матеріалів полягає в багаторівневому керуванні структуроутворенням полідисперсних систем з поетапним переходом до нижчого структурного рівня і виявляє доцільність наномасштабного модифікування після досягнення максимальної якості на мікроструктурному рівні [5]. Ці принципи покладено в основу розроблення так званих нанобетонів, що об'єднують групу методів та спектр наноматеріалів, використання яких можна керувати набором властивостей будівельних композицій завдяки створенню особливої структури на нанорівні [10].

Сьогодні нанотехнології в бетонознавстві реалізуються шляхом управління структуроутворенням за двома напрямками: введення первинних нанорозмірних спеціально синтезованих компонентів (первинних наноматеріалів) або безпосередній синтез наномасштабних об'єктів як в об'ємі матеріалу, так і на границі розподілу фаз [10, 11]. До синтезованих нанорозмірних модифікаторів зараховують зокрема вуглецеві наномодифікатори: фулерени, одно- та багатостінні нанотрубки та ін. При введенні нанотрубок з діаметром, близьким до товщини шарів C-S-H, значно змінюються властивості цементної матриці, зокрема міцності при стиску та згині та зниження тріщиноутворення, особливо в поверхневих шарах високофункціональних цементних композитів [3, 12]. Унікальна технологія нового прискорювача тверднення X-SEED (Crystal Speed Hardening concept) ґрунтується на введенні синтетично отриманих наночастинок CSH-кристалів, які є готовими центрами кристалізації гідросилікатів і забезпечують їх ріст без енергетичного бар'єру в поровому просторі між цементними зернами [13]. Разом з тим при цьому не вирішені проблеми однорідного розподілу вуглецевих наномодифікаторів у середовищі цементної матриці через їх підвищену схильність до агломерації, недостатньо високе зчеплення нанотрубок з матрицею, що не дає змогу повністю використовувати їх високий модуль пружності, а методи синтезу наноматеріалів потребують вартісного спеціального обладнання та висококваліфікованого персоналу, що суттєво впливає на зростання їх собівартості [3, 9].

Одним із поширених сьогодні прийомів нанотехнології у виробництві високофункціональних бетонів є використання ефективних добавок поверхнево-активних речовин [11, 14]. Дія нанодисперсних модифікаторів пластифікуючої групи проявляється у зміні хімічних процесів на поверхні розподілу фаз завдяки створення адсорбційних шарів, які стримують ріст кристалів, впливають на їх габітус, ступінь змочування дисперсних частинок. В останні роки розроблено добавки нового діапазону – високоефективні суперпластифікатори групи “Glenium” з нанопроєктованими молекулярними ланцюгами, що дають змогу максимізувати відштовхуючий ефект при адсорбції на поверхні зерен цементу для високого водоредукування і тривалого збереження рухливості бетонної суміші [9].

Нанотехнологічним підходом створення високотехнологічних бетонів з високою ранньою міцністю є технології високоякісних в'язучих наноматеріалів та органомінеральних нанокомпозитів – матеріалів з мінеральної і полімерної складових, об'єднаних на нанорівні [10]. Наноцемент з підвищеною кількістю мінеральних кремнеземистих добавок, одержаний завдяки механо-хімічній активації портландцементної системи до питомої поверхні 300–900 м²/кг у присутності полімерного модифікатора нафталінсульфонатного типу з формуванням на зернах

портландцементу суцільних нанооболонок (капсул товщиною 20–100 нм), структурованих катіонами кальцію, характеризується підвищеними темпами тверднення та будівельно-технічними властивостями порівняно з портландцементом [15]. Інша технологія наноцементів полягає у використанні дрібнодисперсного цементу (Fine Cement) із вмістом наночастинок 24,0 % і ультрадисперсного портландцементу (Ultra Fine Cement) із вмістом частинок, менших за 1 мкм 39,0 %, одержаних за допомогою високоенергетичних млинів, і дозволяє в 1,5–2,0 рази підвищити ранню та марочну міцність бетонів на їх основі [16].

Друга стратегія наномодифікування будівельних матеріалів активно реалізується при введенні енергетично активних ультрадисперсних мінеральних добавок із забезпеченням ефекту наповнювача в початковий період та ранньої пуцоланової реакції з утворенням С-S-H фаз нанорозмірного масштабу. З метою наномодифікування будівельних матеріалів на основі портландцементів використовують нано-SiO₂, наноглини, нано-Al₂O₃ [10]. Із застосуванням наносилікатів у бетоні можна не лише помітно поліпшити упаковку його складових: цементу, наповнювачів, заповнювачів, знизити пористість і значно підвищити міцність, але і контролювати реакції утворення і перетворення гідросилікатів кальцію С-S-H [17].

Позитивний вплив наночастинок на мікроструктуру і властивості цементних матеріалів зумовлюється декількома факторами: дисперсні наночастинки збільшують в'язкість рідкої фази, підвищуючи стійкість бетонної суміші до розшарування і покращуючи легковкладаність системи; наночастинки заповнюють порожнини між гранулами цементу, що призводить до зв'язування вільної води ("ефект наповнювача"); наночастинки як центри кристалізації гідратів прискорюють процес гідrataції; сприятливо впливають на формування дрібних алюмоферитних кристалітів і підвищують однорідність гідросилікатів; беруть участь у пуцоланових реакціях, що призводить до зв'язування Са(ОН)₂ і формування додаткової кількості С-S-H; покращують структуру контактної зони цементна матриця-заповнювач; забезпечують зменшення утворення тріщин, підвищення твердості, міцності на згин матеріалів на основі цементу [10, 17, 18].

Концепція розроблення високофункціональних композитів різного функціонального призначення з регламентованими властивостями потребує системного дослідження цементної матриці в широкому діапазоні рецептурних рішень на всіх стадіях кристалізації та структуроутворення. Використання ультрадисперсних добавок, наночастинки яких характеризуються високою некомпенсованою поверхневою енергією і здатні істотно змінювати фізико-хімічні взаємодії в бетоні, відіграючи роль каталізаторів або центрів кристалізації залежно від хімічного складу поверхні і концентрації, дає змогу реалізувати нанотехнологічні підходи організації структури і формування властивостей шляхом безпосереднього синтезу нанооб'єктів у об'ємі твердної системи.

Мета роботи – оцінити ефективність наномодифікування цементуючих систем ультрадисперсними мінеральними та комплексними хімічними добавками для швидкотверднучих високофункціональних бетонів.

Матеріали та методи досліджень. Для приготування наномодифікованих бетонів використано портландцемент ПЦ І-500 ПАТ "Івано-Франківськцемент", ультрадисперсні мінеральні добавки золи-винесення, метакаолін та мікрокремнезем, заповнювачі – природний пісок Жовківського родовища ($M_k = 2,1$) і щебінь фракції 5–20 мм. Як модифікатори властивостей цементних систем застосовано лужний активатор натрію сульфат Na₂SO₄ та суперпластифікатор GLENIUM ACE на полікарбоксилатній основі.

Результати досліджень. Для оцінювання поверхні розділу фаз мінеральних компонентів визначали коефіцієнт поверхневої активності $K_{\text{на}}$ (питому поверхню частинок) як відношення площі поверхні частинок до їх об'єму за даними гранулометричного аналізу. Для частинок портландцементу середнього розміру 19,42 мкм $K_{\text{на}}$ становить 0,31 мкм⁻¹, для золи-винесення з середнім розміром частинок 8,71 мкм $K_{\text{на}}=0,69$ мкм⁻¹. Показник $K_{\text{на}}$ високоактивного метакаоліну

для частинок 10,3 мкм становить $0,58 \text{ мкм}^{-1}$, а мікрокремнезему з частинками 0,15 мкм – $40,0 \text{ мкм}^{-1}$ [18, 19]. Із зменшенням розміру частинки суттєво зростає її питома поверхня. Тому для оцінювання внеску окремих фракцій полідисперсних систем в загальну питому поверхню запропоновано диференційний коефіцієнт поверхневої активності (K_d), що визначається добутком коефіцієнта поверхневої активності на вміст кожної фракції матеріалу [18]. Встановлено, що максимальне значення коефіцієнта K_d для золи-винесення, метаксаоліну та мікрокремнезему становить 10,1; 15,82 і $531,8 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об. \%}$ відповідно, тоді як для ПЦ I-500 – $3,81 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об. \%}$, при цьому основний внесок в питому поверхню створюють частинки розміром до 1 мкм, що свідчить про їх підвищену поверхневу енергію [20].

Підвищений вміст ультрадисперсних фракцій у портландцементній системі сприяє повнішому синергічному ефекту дії інших компонентів, зокрема збільшення рухливості при введенні суперпластифікаторів, зниження їх концентрації для досягнення однакової консистенції. Поверхнева енергія ультрадисперсних частинок близька до енергії об'єму, і вони характеризуються вищою фізико-хімічною та механо-хімічною активністю, внаслідок чого можуть прискорювати хімічні реакції, виявляти каталітичну активність, принципово змінювати процеси синтезу міцності і структуроутворення портландцементних систем.

Розроблені цементуючі системи, модифіковані ультрадисперсними мінеральними добавками (метаксаолін, ультрадисперсний пісок та зола-винесення) та високоефективним суперпластифікатором полікарбоксилатного типу, характеризуються високими технологічними властивостями, ранньою та стандартною міцністю [18, 20, 21]. Використання наномодифікованих цементних композицій забезпечило одержання швидкотверднучих самоущільнювальних та високофункціональних бетонів класу за міцністю В80 і вище з покращеними будівельно-технічними властивостями [18–22]. Ефективність використання цементуючих систем з органо-мінеральними наномодифікаторами у бетоні номінального складу Ц:П:Щ=1:2:3,37 (В/Ц=0,51) оцінювали за технологічним та технічним ефектами. Технологічний ефект наномодифікованої бетонної суміші становить $\Delta OK=300 \%$ (марка за рухливістю Р4). При цьому рання міцність (через 24 год) наномодифікованого бетону становить 23 МПа, міцність через 28 діб тверднення – 60,1 МПа, а показник $R_{ct2}/R_{ct28} = 53,4 \%$, що задовольняє вимоги до високоміцних швидкотверднучих бетонів згідно з ДСТУ Б В 2.7-176-2008 (рис. 1).

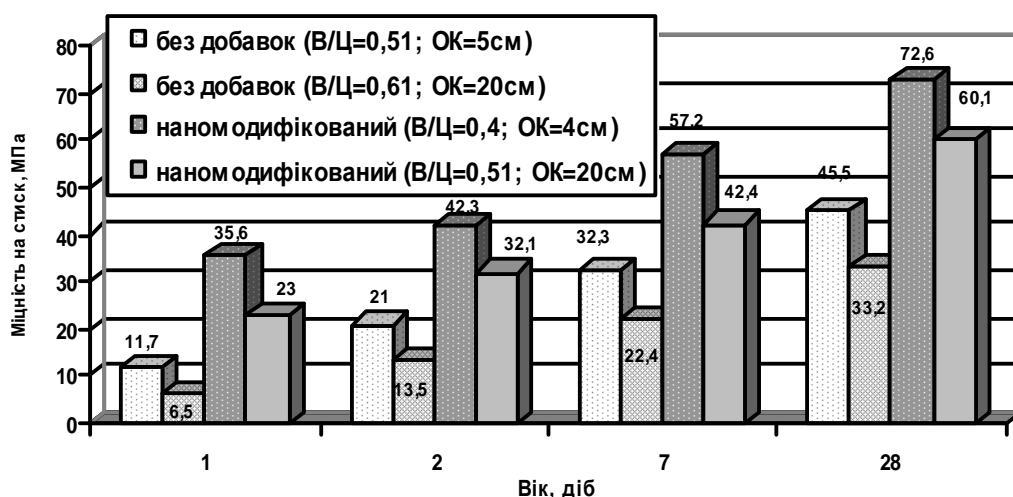


Рис. 1. Міцність наномодифікованих бетонів з ультрадисперсними мінеральними добавками

При досягненні водоредукуючого ефекту $\Delta V/C=20 \%$ (марка за легковкладальністю Р1) технічний ефект становить через 1 добу – $\Delta R_1=54,8 \%$, а через 28 діб – $\Delta R_{28}=21,8 \%$. Рання міцність на стиск наномодифікованого бетону з ультрадисперсними добавками збільшується втричі ($R_1=35,7 \text{ МПа}$), а міцність у проектному віці – у 1,6 разу ($R_{28}=72,6 \text{ МПа}$, клас за міцністю С55/67) порівняно з бетоном на основі ПЦ I-500 з сумішею марки Р1. Наномодифікування бетонів зумовлює підвищення їх техніко-економічних показників, що характеризують ефективність використання в'язучого, зокрема питома витрата цементу на одиницю міцності при стиску становить 4,6 кг/МПа.

Висновки. Технології наномодифікування високофункціональних бетонів дають змогу забезпечити направлене керування процесами структуроутворення введенням ультрадисперсних мінеральних компонентів, які містять енергетично-активні фракції з надлишковою поверхневою енергією, та комплексних хімічних добавок пластифікувально-прискорювальної дії, що визначає можливість виявлення взаємозв'язку між складом, структурою і властивостями гідратних фаз на нано-, мікро- і мезорівнях, дає змогу розробити фізико-хімічні основи одержання наномодифікованих конструкційних матеріалів із регламентованими властивостями, зокрема швидкотверднучих, високофункціональних, високоміцних, самоущільнювальних, реакційно-порошкових.

1. Ковалёв А. И. Становление нанонауки отдельной отраслью знаний / А. И. Ковалёв // Интернет-журнал "Науковедение". – 2013. – № 4. – С. 1–9. 2. Сергеев Г.Б. Размерные эффекты в нанохимии // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46. – № 5. – С. 22–29. 3. Толмачев С. Н. Применение углеродных коллоидных наночастиц в мелкозернистых цементных бетонах / С. Н. Толмачев, Е. А. Беличенко. – Харьков: ХНАДУ, 2014. – 152 с. 4. Зимон А. Д. Коллоидная химия наночастиц / А. Д. Зимон. – М.: Научный мир, 2012. – 224 с. 5. www.allbeton.ru Королев Е. В. Нанотехнологии в строительной отрасли 6. Middendorf B., Singh N. B. Nanoscience and nanotechnology in cement materials // Cement International. – № 1. – 2008. – P. 56–64. 7. Сучасні будівельні матеріали і конструктивні системи для зведення доступного житла та об'єктів інфраструктури / К. К. Пушкарьова та ін. – К.: Вік-принт, 2015. – 280 с. 8. Sakulich A. R., Li V.C. Nanoscale characterization of engineered cementitious composites (ECC). – 2010. – P. 169–175. 9. Баженов Ю. М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю. М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашиников. – М.: Изд-во АСВ, 2006. – 368 с. 10. Nanotechnology in Concrete Materials Synopsis / B. Birgisson at al. - № E-C170, 2012. – 44 p. 11. Kanchanason V., Plank J. C-S-H – PCE Nanocomposites for Enhancement of Early Strength of Cement. – 19. Internationale Baustofftagung, 2015. – Weimar. Bundesrepublik Deutschland. – Band 1. – P. 759–766. 12. Konsta-Gdoutos MS, Metaxa ZS, Shah SP. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. Cem. Concr. Res. 2010;40(7):1052. 13. Hajok D. Gdy liczy się jakość i szybkość wiązania / David Hajok // Polski cement. Budownictwo, technologie, architektura. – 2011. – № 3 (55). – S. 42–43. 14. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження в будівництво / Р. Ф. Рунова, В. І. Гоц, М. А. Саницький та ін. – К.: УВПК "ЕксОб", 2008. – 360 с. 15. Пат. WO 2014148944 A1. Способ производства наноцемента и наноцемент / М. Я. Бикбау. – № PCT/RU2013/000917. – Заявл. 17.10.2013. Опубл. 25.09.2014. 16. Chatterjee A. K. Chemistry and engineering of the clinkerization process – Incremental advances and lack of breakthroughs Cement and Concrete Research Vol. 41 Issue: 7, 201. – P. 624–641. 17. Jo B.-W., Kim C.-H., Tae G., Park J.-B. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles / Construction and Building Materials. – 2007. – № 21. – P. 1351–1355. 18. High Performance concretes based on Portland cements modified ultrafine supplementary cementitious materials / M. Sanytsky, B Rusyn, U. Marushchak, I. Kirakevych // 19 Internationale Baustofftagung, 2015. – Weimar.– Band 2. – P. 1051–1058. 19. Rapid hardening concrete modified ultrafine additives / M. Sanytsky, U. Marushchak, B. Rusyn, T. Mazurak // XV International Scientific Conference "Current issues of civil and environmental engineering and architecture". – 2015. – P. 74–75. 20. Саницький М. А., Маруцак У. Д., Мазурак Т. А. Наномодифіковані портландцементні композиції з високою міцністю у ранньому віці / Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – Наук.-техн. зб. – 2016. – Вип. 57. – С. 147–154. 21. Швидкотверднучі бетони на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними добавками / У. Д. Маруцак, Б. Г. Русин, Т. А. Мазурак, Ю. В. Олевич. – Будівельні матеріали і виробы. – 2015. – № 3. – С. 36–39. 22. Високоміцні самоущільнювальні бетони на основі дисперсно-армованих цементуючих систем / М. А. Саницький, У. Д. Маруцак, І. І. Кіракевич, М. С. Стечишин // Будівельні матеріали і виробы. – 2015. – № 1. – С. 10–14.