

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Пушкарьова К.К., *д.т.н., проф.*, Суханевич М.В., *к.т.н., доц.*,
Марціх А.С. *аспірант*

Київський національний університет будівництва і архітектури

Поліструктурність як універсальний фактор проявляється для твердих композитів у вигляді складної блочної структури. У цементному камені, бетоні та інших композиційних матеріалах виділені структурні блоки, що за формою наближаються до шестигранників у перерізі і взаємодіють через поверхні поділу (зони контакту). Ці блоки скомпоновані з блоків меншого діаметра, які, в свою чергу, складаються із блоків більш низького структурного рівня (блок в блоці). Таким чином, безперервність структури композита досягається складанням дискретних елементів з підвищеною щільністю речовини в центрі блоків і пониженою в периферійних відділах – ділянках поділу, де вирогідність утворення мікротріщин, фізичного або механічного руйнування є найбільшою [1].

З поліструктурної теорії (ПТ) також витікає необхідність оптимального наповнення в'язучої речовини, тобто оптимізація її складу з урахуванням кількості, дисперсності та фізико-хімічної активності наповнювачів. Широке використання пуцоланових і шлакових добавок в складі портландцементу можна розглядати як приклад таких систем, крім того, введення наповнювачів є найбільш простим способом покращення властивостей штучного каменю, його довговічності та зменшення витрат цементу.

Закономірним наслідком ПТ є необхідність використання модифікаторів широкого спектру – ефективних пластифікаторів, поверхнево-активних речовин, регуляторів самоорганізації структури композиційних матеріалів та їх властивостей. Причому ефект від одночасного введення наповнювачів та пластифікаторів підвищує сумарний ефект від впливу цих складових, які б були додані окремо. Таким чином, оптимальне наповнення та цілеспрямоване використання модифікаторів становить суть і зміст технологічних аспектів поліструктурної теорії, яка відкриває можливості створення та розвитку нових будівельних матеріалів в тому числі, з використанням нанотехнологій.

Вже більше двох десятиліть дослідження вчених багатьох країн доводять, що використання нанотехнологій у будівельному матеріалознавстві - це нова стратегія, новий підхід до процесу отримання композитів за рахунок направленою регулювання структури матеріалів на всіх рівнях, а особливо на нанорівні. Це дозволяє одержати нові за складом й якісно відмінні за структурою та властивостями конструкційні і спеціальні матеріали завдяки підвищеній активності наноматеріалів у структурі матриці. Останні можуть забезпечувати «самолікування», «самозаповнення» дефектів структури, що виникають у процесі експлуатації конструкцій і споруд. Зазначена особливість є вкрай актуальною для захисних, гідроізоляційних, ремонтних матеріалів, призначених для відновлення та зміцнення існуючих бетонних та залізобетонних конструкцій.

Структура бетону дозволяє використовувати різноманітні наноматеріали в повній мірі, розкриваючи їхні можливості щодо регулювання властивостей матеріалів та можливості значно підвищити довговічність конструкцій, знизити усадку, стиранисть та загальну проникність [2]. Поліпшення показників досягається за рахунок регулювання пористості штучного каменя: зменшення вмісту відкритих пор, зміни розміщення пор за розмірами, а також підвищення швидкості гідратації цементу, зменшення вмісту портландиту, збільшення кількості хімічно зв'язаної води, прискорення синтезу низькоосновних гідросилікатів кальцію [3].

Перспективним напрямком наномодифікації цементних композицій є застосування штучно синтезованих вуглецевих нанотрубок з діаметром, близьким до товщини шарів гідросилікатних структур C-S-H. За результатами досліджень [2] було встановлено підвищення механічної міцності бетонів, тріщиностійкості, динамічної в'язкості, що пояснювалось за рахунок мікроармування штучного каменя, а ВНТ виконують роль направляючих агрегатів для формування витягнутих кристалічних новоутворень, які розростаючись та переплітаючись, частково зрощуються та створюють просторову сітку, що зв'яже у єдине ціле цементний камінь. Подальші дослідження вуглецевих нанотрубок як модифікаторів цементної системи показали, що їх ефективно вводити до складу пластифікаторів, причому значно підвищується пластифікуюча дія останніх [3].

Отже, позитивний науковий досвід щодо модифікації цементної матриці вуглецевими нанотрубками та одержання бетонів з покращеними традиційними характеристиками дозволяє передбачити значний ефект від введення до цементних композицій різного складу вуглецевих

нанотрубок з метою регулювання структури та властивостей штучного каменю.

Метою даної роботи є дослідження процесів структуроутворення цементних композицій різного складу при модифікованні їх вуглецевими нанотрубками, що вводяться в систему в розчинах різних пластифікаторів.

У якості сировинних матеріалів в дослідженнях використовували портландцементи марки ПЦ-I 500 та марки ПЦ-II АШ-400 з вмістом доменного гранульованого шлаку до 35%, розчин пластифікаторів лігносульфонатного типу Sika-Plast 520 та меламінформальдегідного типу Mugarplast FK 980, річковий кварцовий пісок та наномодифікатор - багатопшарові вуглецеві нанотрубки фулероїдного типу з міжплощинними відстанями 0,34...0,36 нм і розміром частинок 60...200 нм., виготовлені на заводі ТМ «Спецмаш» (Україна) [4]. Структурні формули пластифікаторів [5] наведено на рисунку 1.

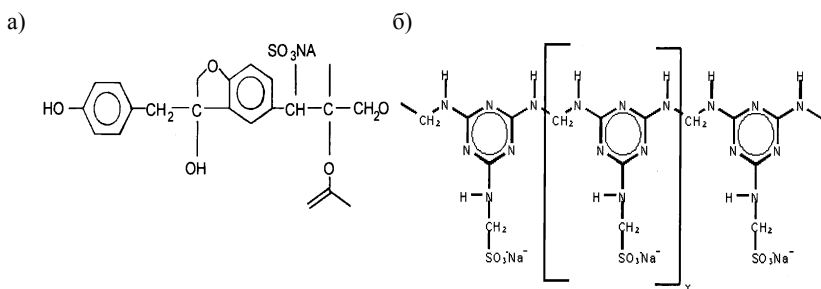


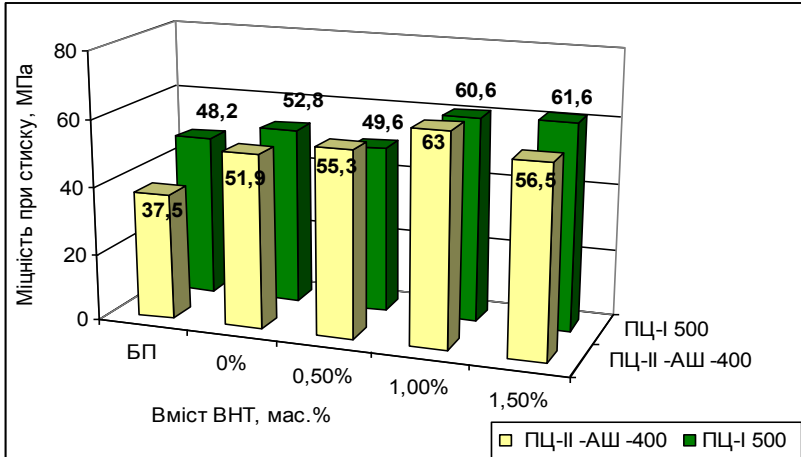
Рис.1. Структурні формули лігносульфонатного (а) та меламін-формальдегідного (б) пластифікаторів

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) вводили у кількості 0,5, 1,0 та 1,5% від маси цементу у вигляді водної дисперсії пластифікаторів. Дисперсії готували в спеціальному дезінтеграторі кавітаційного принципу дії для змішування та рівномірного розподілення наночастинок у розчині [6]. Пластифікатори використовували робочої концентрації.

Визначення міцності цементно-піщаних зразків проводили за стандартною методикою на зразках-балочках 4x4x16 см після твердіння 28 діб у стандартних умовах за ДСТУ Б.В.2.7-187:2009.

Результати дослідження міцності при стиску та при згині зразків на основі різних типів цементів з використанням вуглецевих нанотрубок в розчинах пластифікатора лігносульфонатного типу наведено на рисунку 2 (а,б), а в розчинах пластифікатора меламін-формальдегідного типу – на рисунку 3 (а,б).

a)



б)

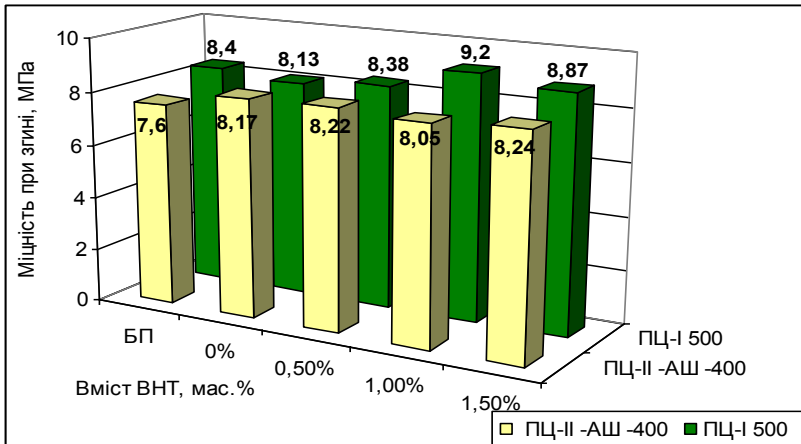


Рис.2- Міцність при стиску (а) та при згині (б) зразків на основі портландцементів ПЦ-I 500 та ПЦ-II АШ-400, модифікованих пластифікатором лігносульфонатного типу з різним вмістом вуглецевих нанотрубок (БП – зразки на основі цементу без добавок пластифікаторів та нанотрубок)

Отримані графічні залежності зміни міцності зразків від вмісту вуглецевих нанотрубок в розчині лігносульфонатного пластифікатора свідчать про підвищення показників зі збільшенням вмісту нанотрубок, причому для шлакомісткого пластифікованого цементу вказана тенде-

ність є більш суттєвою (міцність зростає на 20-21%), ніж для бездобавочного пластифікованого портландцементу (міцність зростає на 13-15%). Також відмічено значне зростання міцності при стиску шлакомісткого цементу з вмістом 1% ВНТ порівняно з неластифікованим цементом – на 68%.

В той же час показники міцності при згині розглянутих цементних композицій свідчать про незначний вплив пластифікуючих та нанорозмірних добавок як при твердінні зразків на бездобавочному портландцементі марки 500, так і на шлакомісткому цементі марки 400. Міцність останніх зростає в межах 2-3% при збільшенні ВНТ, а міцність оптимального складу наномодифікованих бездобавочних зразків (1% ВНТ) зростає порівняно з контрольним складом на 10-11%.

Під час введення ВНТ у водне середовище пластифікатора та дослідження їх дисперсності відбуваються два процеси: перший – редиспергування, тобто руйнування агрегатів частинок нанотрубок, які є у порошку на повітрі, та другий – повторна агрегація частинок під час седиментації агрегативно нестійких суспензій [7].

Проведені дослідження стабільності дисперсій з використанням лазерно-кореляційної спектроскопії показали, що дисперсії ВНТ в розчині меламинаформальдегідного пластифікатора мають розміри частинок при вмісті ВНТ 1% та 1,5% відповідно 257 нм та 325 нм порівняно з розмірами частинок без ВНТ (870 нм). В той же час додавання ВНТ до розчину лігносульфонатного пластифікатора призводить до укрупнення агрегатів від 538 нм до 3400 нм зі збільшенням вмісту вуглецевих нанотрубок. Це пов'язано із редиспергуванням агрегатів нанотрубок, адже наступне збільшення їхньої концентрації та, як наслідок, повторна агрегація частинок приводять до укрупнення фракцій досліджених систем. Оптимальним слід вважати вміст 0,5-0,8% ВНТ для лігносульфонатного пластифікатора та 1-1,2% ВНТ- для меламинаформальдегідного пластифікатора.

Отже, нановміщуючі лігносульфонатні пластифікатори суттєво впливають на підвищення міцності при стиску шлакомістких цементів на відміну від бездобавочних портландцементів. Отриманий ефект можна пояснити за рахунок особливостей протікання процесів синтезу новоутворень в цементних системах в присутності лігносульфонату. Наявність в дисперсії укріплених агрегатів сприяє збільшенню ступеня ущільнення структури штучного каменя при оптимальному співвідношенні гелевидної та кристалічної фази. Незалежно від типу цементу ущільнена структура пояснює лінійне зростання міцності при стиску при збільшенні вмісту модифікатора, в той час як міцність при згині зростає незначно - в межах похибки дослідів.

Дослідження процесів структуроутворення цементних композицій, пластифікованих меламінформальдегідною добавкою з різним вмістом нанодобавок свідчить про інший характер зміни основних фізико-механічних характеристик залежно від типу цементу (рис.3, а,б).

Так, міцність при стиску пластифікованих цементів обох типів вище, ніж у неластифікованих БП. Введення до пластифікатора різної кількості ВНТ від 0,5 до 1,5% впливає на зростання міцності при стиску значно більше, ніж при згині для бездобавочного цементу ПЦ-I 500. Оптимальний вміст ВНТ знаходиться в межах 0,5-1,0%. Міцність при згині зразків не змінюється від збільшення вмісту наномодифікатора.

Цікавий характер модифікації зразків спостерігається для шлакомісткого цементу ПЦ-II АШ 400: міцність при стиску зразків стабільно зростає після введення пластифікатора і збільшення вмісту ВНТ. Оптимальний вміст останніх знаходиться в межах 1-1,5%. В той же час міцність при згині зразків практично не змінюється при пластифікації цементу та вмісті ВНТ в кількості 0,5%. Але зі збільшенням вмісту ВНТ до 1,5% міцність при згині стрімко зростає і перевищує показники контрольних складів на 33-34%, а також перевищує показники для зразків на основі ПЦ-I 500 на 5-6%.

Результати досліджень свідчать про різний характер взаємодії наномодифікаторів ВНТ в розчинах різних пластифікаторів і відповідно вони мають і різний вплив на процеси гідратації і набір міцності цементних систем. Пояснити отримані результати слід з точки зору формування гідратних сполук у складі штучного каменю: стабільне зростання міцності при стиску свідчить про синтез щільної структури з оптимальним співвідношенням гелевидних та кристалічних фаз. В той же час суттєве зростання міцності при згині для шлаковміщуючих композицій при вмісті ВНТ 1-1,5% , вирогідно, свідчить про переважання у складі новоутворень низькоосновних гідросилікатів кальцію волокнистоподібної форми, що саме спричинене присутністю ВНТ як направляючих для формування кристалів саме такої морфології.

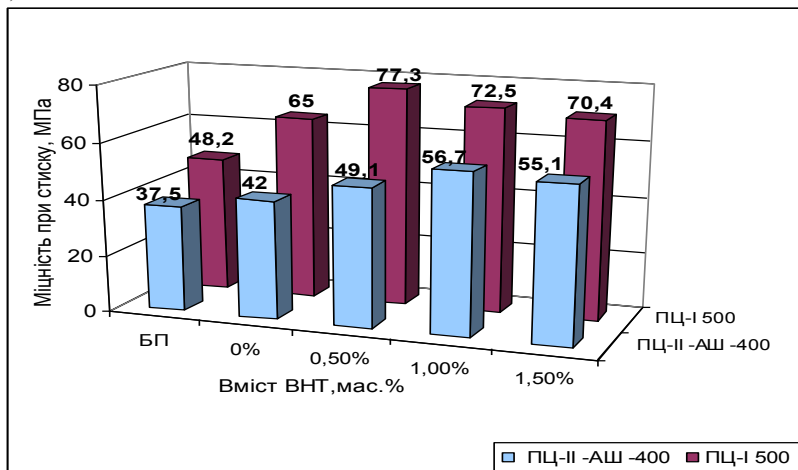
Таким чином, ВНТ виконують функцію наноармуючих елементів при формуванні мікроструктури цементу і є підкладкою для формування гідратних новоутворень [5].

Висновок

Отже, меламінформальдегідний пластифікатор з наномодифікатором ВНТ має суттєвий вплив на підвищення стійкості шлакоцементних композицій до згинальних навантажень. Виявлена тенденція може бути використана при проектуванні складів бетонів, що ви-

користуються в динамічно навантажених конструкціях, для плит перекриттів тощо.

а)



б)

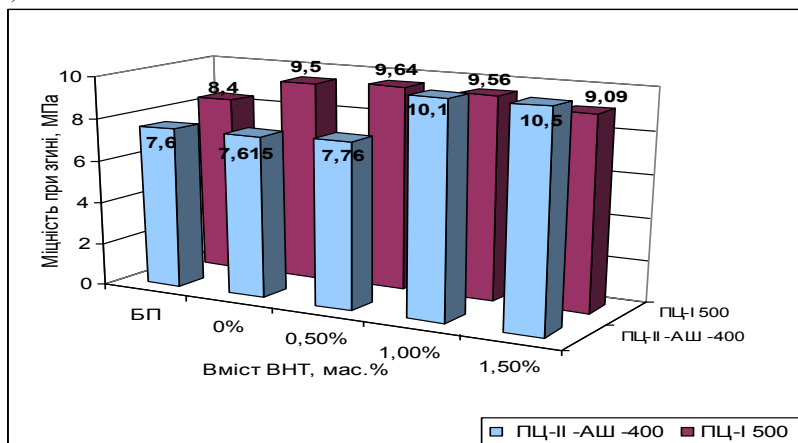


Рис.3 - Міцність при стиску (а) та при згині (б) зразків на основі портландцементів ПЦ-I 500 та ПЦ-II АШ-400, модифікованих пластифікатором меламінформальдегідного типу з різним вмістом вуглецевих нанотрубок (БП – зразки на основі цементу без добавок пластифікаторів та нанотрубок)

Summary

In the article the results of research processes of structure formation of cement compositions modified by carbon nanotubes, dispersed in solutions of plasticizers: lignosulphonate and melamineformaldehyde types. Physico-mechanical properties of cement-sand mortar into which structure entered carbon nanotubes in various quantity were investigated.

Література

1. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов: монография /Соломатов В.И., Выровой В.Н., Бобрышев А.Н. и др.// Ташкент: Фан, 1991.- 345 с.

2. Юдович М. Е. Наномодификация пластификаторов. Регулирование их свойств и прочностных характеристик литых бетонов / М. Е. Юдович, А. Н. Пономарев// Стройпрофиль. – 2007. – № 6. – С. 49–51.

3. Ваучский М. Н. Направленное формирование упорядоченной надмолекулярной кристаллогидратной структуры гидратированных минеральных вяжущих/ М. Н. Ваучский //Вестник гражданских инженеров. – 2005. – № 2. – С. 44–47.

4. Structure and resistance of the Al-C nano-composite material / S.L. Revo, Yu I. Sementsov, F.V. Lozovii, E.A. Ivanenko, L. Druga // Heat treatment and surface engineering. – 2008. – Vol. 8, № 2. – P. 3-17.

5. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика /В.Г.Батраков// М., 1998.- 768 с.

6. Пушкарева Е.К. Технологические аспекты введения углеродных нанотрубок при модифицировании портландцементных композиций /Пушкарева Е.К., Суханевич М.В., Марцих А.С.//Сборник докладов II-научно-практического семинара «Производство энерго- и ресурсосберегающих строительных материалов и изделий», 8-9 ноября 2013.- Ташкент, Узбекистан, 2013.-т.1.-С.102-108.

7. Пушкарьова К.К. Портландцементні розчини, модифіковані вуглецевими нанотрубками, як основа для створення гідроізоляційних покриттів/ Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С./ Н-т збірник «Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка».- Вип. 50.-К.; Тов. «Знання України», 2013.- С.31-37.