



Саницький М. А.



Марущак У. Д.



Мазурак Т. А.

Саницький М. А., зав. кафедри, д. т. н., професор,

Марущак У. Д., к. т. н., доцент,

Мазурак Т. А., м. н. с.,

НУ «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013,

тел.: +38 (0322) 258 24 51, e-mail: msanytsky@ukr.net

НАНОМОДИФІКОВАНІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНІ КОМПОЗИЦІЇ З ВИСОКОЮ МІЦНІСТЮ У РАНЬНОМУ ВІЦІ

У статті проведено комплексну оцінку гранулометричного розподілу частинок портландцементних композицій з високою міцністю у ранньому віці на основі нанотехнологічного підходу. Показано, що ультрадисперсні частинки з високими значеннями питомої поверхні і «надлишкової поверхневої енергії» відносяться до мікрогетерогенних систем, сприяють повнішому синергічному ефекту інших компонентів та забезпечують направлене керування процесами раннього структуроутворення наномодифікованих цементуючих систем.

Ключові слова: наномодифікування, ультрадисперсні мінеральні добавки, диференціальний коефіцієнт поверхневої активності, рання міцність, портландцементні композиції.

Постановка проблеми

Вимоги сучасних технологій будівельного виробництва спрямовані на мінімізацію енергетичних і матеріальних ресурсів при новому будівництві, ремонті, реставрації та реконструкції існуючих будівельних об'єктів із забезпеченням високих технологічних, експлуатаційних властивостей, а також гарантованих показників якості бетонів з інтенсивною кінетикою набору міцності в ранні терміни тверднення. Регламентовані будівельно-технічні властивості швидкотверднучих конструкційних матеріалів поліфункціонального призначення для різних умов експлуатації в значній мірі досягаються за рахунок направлено керування та контролю процесами раннього структуроутворення на мікро-, субмікро- та наноструктурному рівнях.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Новітнім напрямком в області технологій швидкотверднучих високоміцних бетонів нового покоління з покращеними експлуатаційними властивостями є нанотехнології, що базуються на використанні потенціалу частинок нанометричного масштабу, що дозволяє забезпечити нові властивості матеріалів і розширити їх функціональні можливості [1].

Бетон є складним, з точки зору нанорівня, будівельним композитом, що складається з гідратованих цементних фаз, мінеральних і хімічних добавок, тому є ідеальним матеріалом для контрольованого маніпулювання та управління властивостями на нанорівні [2]. Структура цементного каменю і композиційних матеріалів на його основі характеризується полідисперсністю з багаторівневою організацією, що дозволяє застосовувати структурні характеристики кожного рівня, забезпечуючи їх оптимальні значення, для ефективного керування властивостями. 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, його властивості та характеристики композиційних матеріалів на його основі [3, 4]. 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 [4].

Наномодифікування полягає не тільки у зменшенні частинок до певної величини, але й у розмірному ефекті, що розглядається з позицій зміни енергетичного стану за рахунок збільшення кількості поверхневих атомів, які викликають якісні зміни фізико-хімічних властивостей та реакційної здатності і проявляються в інтервалі 1-100 атомно-молекулярних діаметрів. Реалізація нанотехнологій в будівельному матеріалознавстві здійснюється за допомогою двох стратегій – введення в матеріал синтезованих нанорозмірних модифікаторів (первинних наноматеріалів) та синтез нанорозмірних елементів у матеріалі в процесі його виготовлення [5, 6]. Перша стратегія, що передбачає введення в тверднучу систему нанорозмірних модифікаторів різної природи, зокрема вуглецевих наномодифікаторів: фулерени, нанотрубки та ін. [1]. Разом з тим, при цьому не вирішені проблеми однорідного розподілу вуглецевих наномодифікаторів в середовищі цементної матриці [5]. Унікальна технологія нового прискорювача тверднення X-SEED (Crystal Speed Hardening concept) базується 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 [7]. 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 C-S-H фаз нанорозмірного масштабу [6, 8]. Дія нанодисперсних модифікаторів пластифікуючої групи

проявляється у зміні хімічних процесів на поверхні розділу фаз за рахунок створення адсорбційних шарів, які стримують ріст кристалів, впливають на їх габітус, ступінь змочування дисперсних частинок [3, 9].

Наномодифікування дозволяє забезпечити направлене керування процесами структуроутворення з використанням кристалохімічного підходу як на стадії взаємодії з водою, так і на стадії синтезу міцності за рахунок багаторівневого модифікування енергетичного стану, взаємодій на поверхні розділу твердої та рідкої фаз шляхом введення ультрадисперсних мінеральних компонентів, які містять енергетично-активні фракції з надлишковою поверхневою енергією, та комплексних хімічних добавок пластифікуюче-прискорюючої дії, що визначає можливість виявлення взаємозв'язку між складом, структурою і властивостями гідратних фаз на нано-, мікро- і мезорівнях, дозволяє розробити фізико-хімічні основи одержання наномодифікованих цементуючих систем в напрямку формування регламентованих властивостей конструкційних матеріалів при мінімізації енерговитрат на їх виробництво [10].

Концепція розробки швидкотверднучих портландцементних композицій потребує системного дослідження цементної матриці в широкому діапазоні рецептурних рішень на всіх стадіях кристалізації та структуроутворення. Це вимагає поглиблених уявлень про природу та розвиток фізико-хімічних поверхневих процесів, що визначають зміни на рівні наноструктури продуктів гідратації в цементуючих системах з врахуванням явища адсорбційного модифікування, реакцій взаємодії в неклінкерній частині в'язучих, а також можливості керування напружено-деформативним станом новоствореного матеріалу для розроблення швидкотверднучих композитів з регламентованими властивостями різного функціонального призначення.

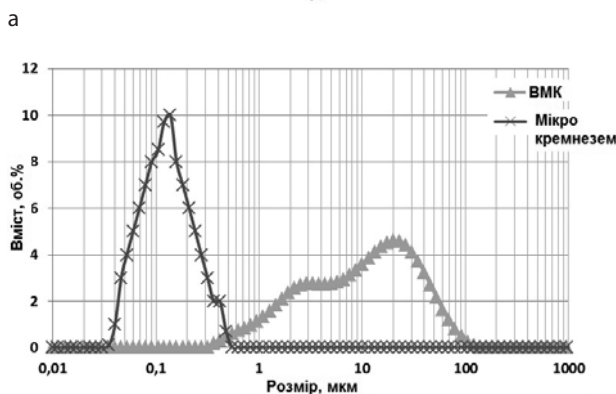
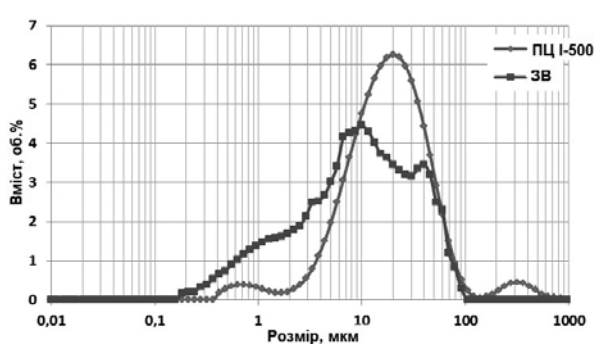
Метою даної роботи є оцінка геометричних параметрів дисперсних систем, наномодифікування портландцементів ультрадисперсними мінеральними та комплексними хімічними добавками для розроблення портландцементних композицій з високою міцністю у ранньому віці.

Результати досліджень

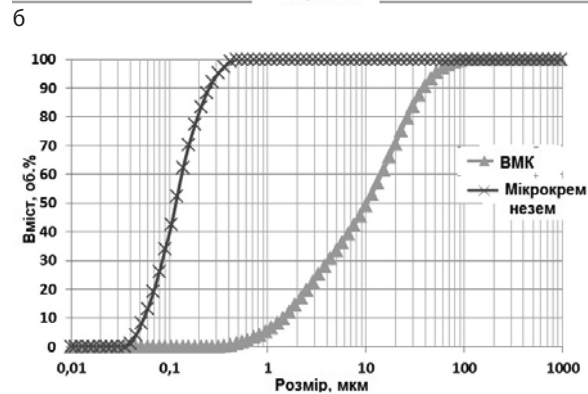
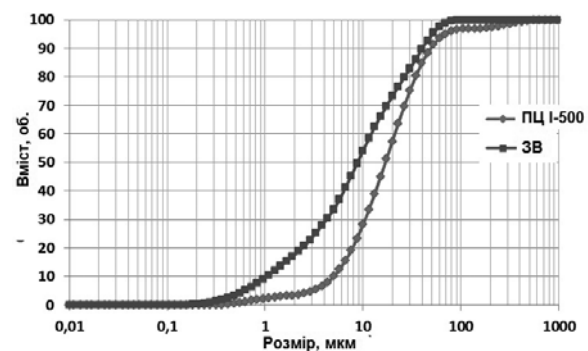
Для приготування портландцементних композицій використано портландцемент ПЦ І-500 ПАТ «Івано-Франківський цемент», ультрадисперсні мінеральні добавки мікрокремнезем, метакаолін (МК), високоактивний метакаолін (ВМК), золу-винесення (ЗВ). Перехід до наноструктурного рівня визначається збільшенням гетерогенності, величини міжфазної поверхні, що характеризується дисперсним станом системи, та зростаючим впливом поверхневих явищ на об'ємні властивості матеріалу. У зв'язку з цим, досліджено гранулометричний розподіл частинок за розмірами в'язучого та мінеральних добавок за допомогою лазерного аналізатора Master Sizer 2000.

Аналіз даних гранулометричного складу досліджуваних дисперсних систем свідчить (рис. 1), що вони характеризуються значною полідисперсністю. Портландцемент ПЦ І-500 містить 10,0; 50,0 і 90,0 мас.% частинок розміром менше 5,75; 19,42 і 56,29 мкм відповідно. Значення ефективного діаметра D10 для золи-винесення, високоактивного метакаоліну та мікрокремнезему становить відповідно 1,09; 1,44 та 0,07 мкм (табл. 1).

Дисперсність як кількісна характеристика дисперсних систем визначається наявністю міжфазної поверхні (фактор місткості) та характеризується геометричними параметрами. Для оцінки поверхні розділу фаз мінеральних компонентів визначали коефіцієнт поверхневої активності $K_{па}$ (питому поверхню частинок) як відношення



В



Г

Рисунок 1. Гранулометричний склад портландцементу ПЦ І-500 та мінеральних добавок: диференціальні криві (а, в) та інтегральні криві (б, г)

площі поверхні частинок до їх об'єму. 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 метаксаоліну для $D_{50} = 10,3$ мкм становить 0,58 мкм⁻¹, а мікрокремнезему з частинками 0,15 мкм – 40,0 мкм⁻¹ (табл. 2).

Із зменшенням розміру частинки суттєво зростає її питома поверхня. Тому для оцінки 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. Встановлено, що максимальне значення диференційного коефіцієнту поверхневої активності (K_d) для золи-винесення, метаксаоліну та мікрокремнезему становить 10,1; 15,82 і 531,8 мкм⁻¹·об.% відповідно, тоді як для ПЦ І-500 – 3,81 мкм⁻¹·об.% (рис. 2), при цьому основний внесок в питому поверхню створюють частинки розміром до 1 мкм, що свідчить про їх підвищену поверхневу енергію [8]. При зростанні дисперсності дисперсних систем зменшується величина товщини ефективного шару твердої фази ($\delta_{\text{еф}}$). Так, $\delta_{\text{еф}}$ для ПЦ І-500 з питомою поверхнею 340 м²/кг становить 0,95 мкм, а для мікрокремнезему – 0,03 мкм ($S_{\text{пит}} = 15000$ м²/кг).

В області частинок нанорозмірного масштабу, які характеризуються значним запасом надлишкової поверхневої енергії та поверхнею розділу мають місце якісні ефекти, що визначаються залежністю їх фізичних та хімічних властивостей від відношення кількості атомів у приповерхневому та внутрішньому об'ємах частинок. Надлишковий запас поверхневої енергії систем з ультрадисперсними добавками зумовлює активну адсорбцію молекул води замішування на міжфазній поверхні з самовільним перерозподілом компонентів системи між поверхневим шаром та об'ємною фазою. При рівномірному розподілі води замішування ($V/T = 0,3$) на поверхні твердої фази товщина водної оболонки (δ_v) суттєво знижується із збільшенням пито-

мої поверхні. Товщина шару води на частинках суспензії з $V/T = 0,3$ для портландцементу становить 0,88 мкм; із збільшенням дисперсності товщина шару зменшується до 0,67 мкм для золи-винесення та 0,23 мкм для високоактивного метаксаоліну (табл. 2). При цьому відстань між частинками (d) в суспензії зменшується, що призводить до прискорення процесів структуроутворення. При гідратації зерен портландцементу відбувається диспергація продуктів гідратації з переходом в ультрамікродисперсну область. Так, ефективні діаметри D_{50} та D_{90} для швидкотверднучого портландцементу становить 12,68 та 45,90 мкм відповідно, тоді як для продуктів його гідратації 3,27 та 9,3 мкм. При цьому вміст частинок менших 10 мкм для портландцементу та продуктів його гідратації становлять 41,93 та 97,27 % відповідно, а геометрична поверхня зростає в 4,1 рази і система стає зв'язанодисперсною.

Слід відзначити, що підвищений вміст ультрадисперсних фракцій у портландцементній системі сприяє повнішому синергічному ефекту дії інших компонентів, включаючи збільшення рухливості при введенні полікарбоксилатних гіперпластифікаторів, забезпечує зниження їх концентрації для забезпечення 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 цементних систем. Так, рання міцність портландцементу визначається вмістом частинок розміром до 5 мкм. Збільшення вмісту ультрадисперсних енергетично-активних фракцій у складі додаткових цементуючих матеріалів забезпечує оптимізацію упакування частинок, створення початкової щільності системи, її стабільність, зростання активної площі розділу фаз, покращує реологічну дію суперпластифікаторів, що дозволяє підвищити щільність та міцність цементної матриці.

Таблиця 1.

Характеристика фракційного складу портландцементу та мінеральних добавок

Матеріал	<10 мкм, %	<20 мкм, %	<50 мкм, %	D_{10} , мкм	D_{50} , мкм	D_{90} , мкм
ПЦ І-500	28,17	57,47	86,32	5,75	19,42	56,29
Зола-винесення	49,17	70,65	94,38	1,09	8,71	36,81
МК	30,76	55,83	86,37	3,60	16,93	55,75
ВМК	54,12	73,12	94,5	1,44	10,30	38,70
Мікрокремнезем	100,0	100,0	100,0	0,07	0,15	0,30

Таблиця 2.

Характеристика дисперсних систем

Матеріал	$S_{\text{пит}}$, м ² /кг	$K_{\text{на}}$, мкм ⁻¹	$K_{\text{д max}}$, мкм ⁻¹ ·об.%	$\rho_{\text{ст}}$, г/см ³	$V_{\text{і}}$, см ³	$\delta_{\text{еф}}$, мкм	$\delta_{\text{в}}^*$, мкм	d^* , мкм
ПЦ І-500	340	0,31	3,81	3,1	0,323	0,95	0,88	1,06
Зола-винесення	450	0,69	10,1	3,0	0,333	0,74	0,67	0,80
МК	870	0,35	2,86	2,5	0,400	0,46	0,34	0,41
ВМК	1300	0,58	15,82	2,5	0,400	0,31	0,23	0,27
Мікрокремнезем	15000	40,00	531,8	2,3	0,435	0,03	0,02	0,02

* – при $V/T = 0,3$

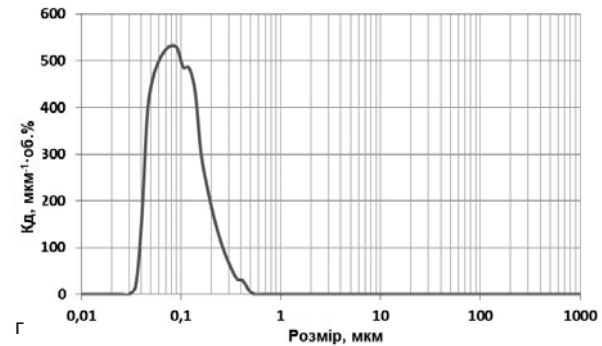
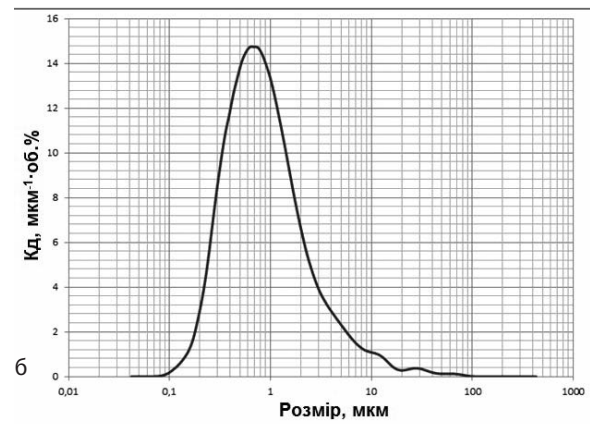
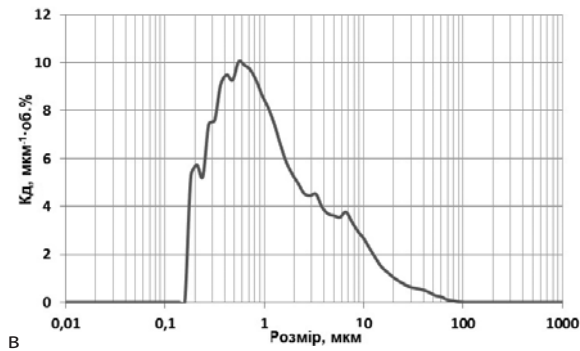
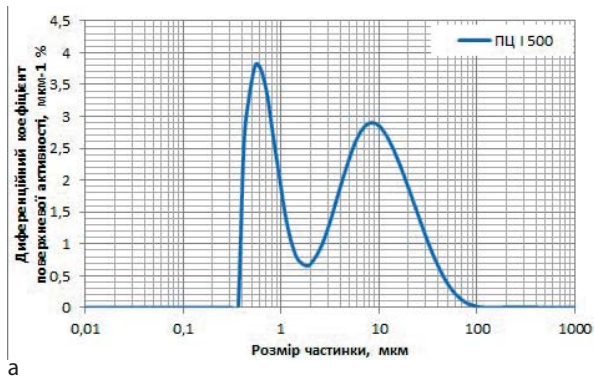


Рисунок 2. Диференційний коефіцієнт поверхневої активності ПЦ І-500 (а); золі-вінесення (б); ВМК (в) та мікрокремнезему (г)

За результатами випробувань наномодифікованої портландцементної композиції з ультрадисперсними добавками згідно з ДСТУ EN 196-1:2007 (В/Ц = 0,50) встановлено, що із забезпеченням пластифікуючого ефекту ($\Delta PK = 85\%$) рання міцність зростає в 1,6 рази порівняно з ПЦ І-500, а стандартна міцність становить $R_{ct28} = 55,5$ МПа, при цьому $R_{ct1}/R_{ct28} = 58,2\%$; $R_{ct2}/R_{ct28} = 70,1\%$. Високорухливий дрібнозернистий бетон на основі наномодифікованої портландцементної композиції ($PK = 168$ мм) характеризується високими темпами набору ранньої міцності протягом 24 год. Так, міцність модифікованого дрібнозернистого бетону зростає в 2,7 рази через 10 год та 2 рази через 15 год порівняно з бетоном на основі ПЦ І-500. При цьому показники інтенсивності набору міцності дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованої цементної композиції становлять $R_{ct1}/R_{ct28} = 63,0\%$ та $R_{ct2}/R_{ct28} = 66,7\%$.

Висновки

Використання ультрадисперсних добавок, які є носіями надлишкової енергії, дозволяє реалізувати нанотехнологічний прийом організації структури і формування властивостей шляхом безпосереднього синтезу наноб'єктів у об'ємі тверднучої системи. Оптимізація упакування частинок портландцементної системи 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 ультрадисперсних добавок, з утворенням волокнистих CSH-фаз в неклінкерній частині цементної матриці. В комплексі це забезпечує отримання підвищеної ранньої та стандартної міцності портландцементних композицій. Нанотехнологічне керування властивостей портландцементних композицій створює широкі можливості для виробництва бетонів нового покоління, зокрема високофункціональних, високоміцних, самоущільнювальних, реакційно-порошкових.

Література:

1. Czarnecki L. Nanotechnologia w budownictwie / Przegląd Budowlany. – № 1. – 2011. – S. 40–53.
2. Middendorf B., Singh N.B. Nanoscience and nanotechnology in cement materials // Cement International. – №1. – 2008. – P. 56–64.
3. Касьмова С.С. Нанотехнологии в производстве цемента и бетона / С.С. Касьмова, А.А. Тулганов, Х.Х. Камиллов. – Ташкент, 2008. – 44 с.
4. Сучасні будівельні матеріали і конструктивні системи для зведення доступного житла та об'єктів інфраструктури / Пушкар'єва К.К., Бамбура А.М., Дворкін Л.Й. та ін. – К.: Вік-принт, 2015. – 280 с.
5. Birgisson B., Mukhopadhyay A. K., Geary G., Khan M., Sobolev K. Nanotechnology in Concrete Materials, Synopsis, E-C170, 2012.
6. 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.
7. Hajok D., Gdy liczy się jakość i szybkość wiązania, Polski cement, Budownictwo, technologie, architektura, 3 (55), 2011, 42–43.
8. Sanytsky M., Rusyn B., Marushchak U., Kyrakevych I., High Performance concretes based on Portland cements modified ultrafine supplementary cementitious materials, 19 Internationale Baustofftagung, Weimar. Bundesrepublik Deutschland, 2, 2015, 1051–1058.
9. Баженов Ю.М., Фаликман В.Р., Булгаков Б.И. Наноматериалы и нанотехнологии в современной технологии бетонов / Вестник МГУ, 2012. – № 12. – P. 125–133.
10. Kalashnikov V.I. Concrete: macro-, nano- and top-scaled raw components. Real concrete nanotechnology // Междунар. конф. «Дни современного бетона». Запоріжжя, 2012. – P. 38–50.