

УДК 691.32

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЙ РЕАКЦИОННО-ПОРОШКОВЫЙ БЕТОН

НАНОМОДИФІКОВАНИЙ РЕАКЦІЙНО-ПОРОШКОВИЙ БЕТОН

NANOMODIFIED REACTIVE POWDER CONCRETE

Шишкин А.А., д.т.н., проф. (Криворожский национальный университет, г. Кривой Рог)

Шишкін О.О., д.т.н., проф. (Криворізький національний університет, м. Кривий Ріг)

Shishkin A., doctor of technical sciences, professor. (Kryvyi Rih National University, Krivyi Rih)

Приведены результаты экспериментальных исследований наномодифицированных реакционно-порошковых бетонов, предложена формула прогнозирования прочности таких бетонов

Наведено результати експериментальних досліджень наномодіфікованих реакційно-порошкових бетонів, запропонована формула прогнозування міцності таких бетонів

The results of experimental studies of nano-modified reactive powder concrete, proposed a formula predicting strength of concrete

Ключевые слова:

бетон, прочность, модификация
бетон, міцність, модифікація
concrete, strength, modification

Введение. В результате деятельности горнорудных предприятий образуется огромное количество отходов обогащения руд различных металлов, оказывающих пагубное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. В то же время возрастает потребность строительного комплекса в новых, эффективных, экономически выгодных строительных материалах с высокими эксплуатационными и физико-механическими показателями. Поэтому использование отходов обогащения горнорудной промышленности в качестве сырья для производства строительных материалов является

актуальным направлением современности. Проведенные исследования и практический опыт показали, что отходы обогащения железных руд пригодны для производства бетонов, штукатурных растворов, каменного литья и стекол различного типа.

В тоже время, применение наноматериалов в ряде отраслей промышленности и медицины, позволяет рассчитывать на их успешное использование и в строительной индустрии.

С учетом этого обстоятельства в настоящее время интенсивно развивается наномодифицирование бетонов. Оно может осуществляться в твердой и жидкой фазах, а также на межфазных границах. Для использования потенциала нанотехнологий в области цементных материалов очевидно необходимы: гомогенное распределение наночастиц по объему бетона; снижение себестоимости нанодобавок; оптимизация методов их введения.

Наночастицы могут действовать как центры, ускоряющие реакции гидратации, а также как наполнители, повышая плотность бетона и уменьшая его пористость.

Анализ последних исследований. Использование мелкого песка приводит к уменьшению подвижности и удобоукладываемости бетонной смеси вследствие большой удельной поверхности мелких зерен. Мелкие пески ухудшают структуру бетона и снижают его долговечность. В связи с этим для получения бетонной смеси заданной подвижности и бетона заданного класса требуется повышенный расход цемента. Степень перерасхода цемента изменяется в достаточно широких пределах и может достигать 30-40%. Увеличение расхода цемента неизбежно приводит к росту цен на бетонные и железобетонные изделия и конструкции. Для решения этой проблемы наиболее перспективным научным направлением является модификация цементной матрицы путем замены некоторого количества цемента дисперсными минеральными добавками наполнителями, представляющими собой порошки, получаемые из природного или техногенного сырья – золы, молотых шлаков, микрокремнезема и др.

Ю.М. Баженовым показано, что дальнейшее развитие технологии цементных бетонов будет происходить в направлении применения все более тонких компонентов и перехода к строительным композитам гидратационного твердения на основе ультрадисперсных порошков. При этом одной из задач строительного материаловедения является разработка научно обоснованных способов получения качественных бетонов на мелких песках путем наполнения или «разбавления» цементного камня.

По классификации Ю.М. Баженова минеральные добавки, имеющие размер частиц меньше частиц цемента, являются уплотнителями цементного камня. По данным [1, 2, 3, 4, 5] механизм действия таких высокодисперсных уплотнителей заключается в образовании дополнительных центров кристаллизации и высокой поверхностной энергии, способствующих ускорению твердения и повышению прочности цементного камня.

Минеральные добавки, близкие по своему гранулометрическому составу к цементу, Ю.М. Баженовым отнесены к добавкам-разбавителям цемента. Количество таких добавок будет определяться их вяжущими свойствами и водопотребностью, т.е. водотвердым и водоцементным отношением.

Большинство известных работ по применению наночастиц для улучшения характеристик бетона относится к SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , CuO и монтмориллонита. Установлено, что наночастицы SiO_2 способны повышать прочность бетона, водонепроницаемость, иммобилизацию ионов кальция, продлевать срок его эксплуатации. В связи с тем, что получение нанокремнезема в настоящее время представляет значительные трудности с технической точки зрения, это приводит к значительным затратам и, как следствие, высокой его стоимости. Микрокремнезем более доступен, однако его промышленные запасы недостаточны, а влияние на свойства бетона ниже по сравнению с наночастицами.

Улучшение качества технологических приемов и физико-технических свойств цементных материалов, в частности, тяжелого бетона с позиций современных представлений физико-химии поверхностных явлений и теории конгломератов неразрывно связано с применением многокомпонентных модификаторов (добавок).

Интерес представляют модификаторы, содержащие гидрофобизирующие ингредиенты, которые особенно в составе многокомпонентных добавок обеспечивают регулирование конструктивных и деструктивных процессов в цементных материалах во времени (в период эксплуатации различных бетонных объектов, зданий и сооружений) [6].

Наиболее существенной особенностью цементных материалов является способность их разжижаться в присутствии добавок-пластификаторов и под влиянием механических воздействий, изменять свои свойства во времени по мере превращения в искусственный камень конгломератного строения – бетон [7].

Структурированные водные оболочки придают смесям связность и облегчают скольжение частиц относительно друг друга. Применение комплексных модификаторов, в состав которых входят пластификаторы гидрофобно-пластифицирующего действия, соли неорганических кислот др., вносит свою специфику на реологию цементных паст [8].

Автором настоящей работы, учитывая результаты известных исследований, приведенные выше, было предложено проводить механохимическую активацию пород, сопутствующих железной руде, в присутствии химических реагентов разрушающих связи между слоями этих минералов. В результате такой обработки получают устойчивый золь наночастиц (в основном железо-силикатов).

Цель и задачи исследований. Получение реакционно-порошковых бетонов повышенной прочности на основе железо-силикатного золя.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- установить возможность применения золя железо-силикатов для получения порошковых бетонов;
- определить степень влияния золя железо-силикатов на прочность порошкового бетона.

Методика исследований. Исследования производили в соответствии со стандартными методиками. Определение прочности при сжатии производили на универсальной машине УММ-100 испытанием стандартных образцов (образцы-балочки 40 x 40 x 160 мм) по 3 образца каждого состава на различные сроки испытаний. Испытания проводили в возрасте 7 и 28 сут нормального твердения.

Для изготовления образцов использовали стандартный портландцемент М400 производства ПАО «Хайдельберг цемент» (г. Кривой Рог). В качестве минерального порошка использовали отходы обогащения железных руд и их тонкодисперсную часть. С целью установления влияния оптимального количества минерального наполнителя в исследуемую систему вводили их различные дозировки, варьируя количество цемента от 95 до 50 %. Количество отходов обогащения соответственно варьировали от 5 до 50 %. Совместное измельчение сырьевых смесей проводили в фарфоровой ступке до удельной поверхности 300 м²/кг.

Соотношение размеров частиц цемента и отходов обогащения железных руд оказалось практически одинаковым (рис. 1), что позволяет отнести их (по классификации Ю.М. Баженова) к добавкам-разбавителям.

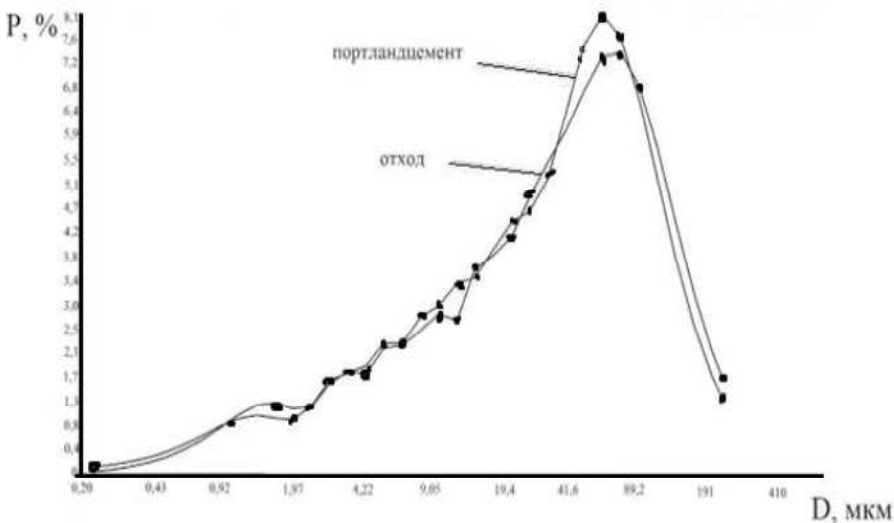


Рис. 1. Соотношение содержания частиц цемента и отходов

Результаты исследований. При проведении исследований, в качестве контрольной добавки использовали молотый кварцевый песок. Результаты исследований, приведенные в табл. 1, показали, что введение силикатов железа в бетон вместо части цемента, обеспечивает сохранение прочности бетона, как при сжатии, так и при изгибе. Наблюдается незначительный прирост прочности в пределах 17%.

Применение же «традиционного» заменителя цемента – молотого кварцевого песка в условиях эксперимента приводит к некоторому снижению прочности бетона, как при сжатии, так и изгибе.

Таблица 1

Влияние вида разбавителя на прочность бетона

№ состава	Расход цемента (Наименование добавки)	Прочность, МПа	
		сжатие	изгиб
1	Без добавок, расход 360 кг/м ³ (100%)	32,90	7,40
2	Без добавок, расход 288 кг/м ³ (80%)	26,25	5,10
3	Силикаты железа расход 72 кг/м ³ (20%)	38,50	8,70
4	Кварцевый песок расход 72 кг/м ³ (20%)	31,50	6,40

Проведенные исследования показали, что полученный золь наночастиц железо-силикатных минералов позволяет повысить прочность бетонов на 50-70%. При этом эффективность использования данного золя на 10-40% выше эффекта от использования микрокремнезема в тех же условиях (табл. 2).

Таблица 2

Влияние содержания золя силикатов железа на прочность бетона

Вид бетона	Прочность бетона при расходе золя силикатов железа в составе вяжущего, %					
	0	10	20	30	40	50
тяжелый	32,9	36,4	49,3	55,6	47,5	30,1
пенобетон плотностью 600 кг/м ³	3,2	3,6	4,3	3,7	3,0	2,4
пенобетон плотностью 300 кг/м ³	0,5	0,62	0,73	1,15	0,7	0,56

Анализ результатов исследований показал, что введение полученного золя наночастиц силикатов железа в состав пенобетона, позволяет повысить прочность последнего на 35-230%, а морозостойкость на 40-100% при пониженной плотности относительно контрольных составов, которые не содержат наночастиц. Установлено влияние водоцементного отношения (В/Ц) на прочность бетона в соответствии с зависимостью:

$$R_{28}=120,81 \cdot e^{-3,0881(B/C)} \quad (R^2=0,97).$$

Использование же для получения пенобетона мелкого песка с размером частиц до 0,63 мм (что позволяет отнести такие бетоны к реакционно-порошковым бетонам) в сочетании с золом железо-силикатных минералов позволяет уменьшить размер пор в бетоне. При этом влияние золя силикатов железа оказывается более значительным по сравнению с их влиянием на прочность тяжелого бетона.

Важно подчеркнуть, что для дальнейшего применения железо-силикатных наночастиц в бетонах необходимы изучение механизма их влияния на характеристики бетонов, а также разработка технологии получения дешевых и эффективных жидких нанодобавок в комплексе с поверхностно-активными веществами.

Выводы. При использовании в бетонных смесях мелкого песка заданная прочность бетона без увеличения расхода цемента может быть обеспечена комплексным вяжущим, состоящим из нормативного количества цемента и тонкодисперсных минеральных добавок. В качестве добавок рекомендуется золь силикатов железа.

1. Красный, И.М. О механизме повышения прочности бетона при введении микронаполнителя [Текст] // Бетон и железобетон. 1987. №5. С. 10-11.
2. Pistill, M.F. Variability of Condensed Silica Fume from a Canadian Source and Influence on the Properties of Portland Cement // Cem. Concr. and Aggr. – 1984. – V.6: - №1. – P. 33-37.
3. Setter, N., Roy, D.M. Mechanical Flatures of Chemical Shrinkage of Cement Paste. // Cem. and Concr. Res. – 1978. – V.8. - №5. – P. 623-634.
4. Vivian, H.E. Effect of Particle Size on the Properties of Cement Paste. // Symp. Structure of Portland Cement. – 1966. – P. 18-25.
5. Плешко, М.С., Крошнев, Д.В. Влияние свойств твердеющего бетона на взаимодействие системы «крепь – массив» в призабойной зоне ствола [Текст] // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2008. – №9. – С. 320-325.
6. Соловьев В.И. Бетоны с гидрофобизирующими добавками / В.И. Соловьев. – Алматы: Наука, 1990. – С. 41–52.
7. Дворкин Л.И. Основы бетоноведения / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – СПб.: Стройбетон, 2006. – С. 511–547.
8. Ратинов В.Б. Комплексные добавки для бетона / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг, Г.Д. Кучеряева. // Бетон и железобетон. – 1981. – № 9. – С. 9–10.