

## **Оценка различных приемов введения углеродных наноматериалов в цементные бетоны**

Русак Д.М., Ткаличев Д.А.

Научный руководители – Рябчиков П.В.

Белорусский национальный технический университет  
Минск, Беларусь

Введение малых количеств твердофазного вещества УНМ в бетон представляет собой непростую задачу с позиций его равномерного распределения по объему приготавливаемой бетонной смеси, т.к. это нерастворимое в воде вещество. Поэтому, одной из первостепенных задач исследований являлось решение проблемы равномерного распределения малых дозировок вещества УНМ в объеме цемента.

Введение УНМ в бетоны различных видов и технологий приготовления может осуществляться по разным технологическим схемам. В частности:

- путем введения в цемент при последующим использовании модифицированного вяжущего;
- путем введения в бетонную смесь на стадии приготовления;
- с водой затворения;
- либо дозированием УНМ непосредственным распределением;
- путем введения в мелкий заполнитель или минеральную добавку, с последующим смешиванием бетонов плотной структуры, а также и при помоле песка в производстве поризованных (ячеистых) бетонов;
- комбинированными приемами.

Введение УНМ в цемент может осуществляться по двум различающимся схемам: на стадии производства вяжущего и на стадии потребления.

Введение УНМ на стадии производства цемента предполагает дозирование и подачу вещества УНМ при помолу портландцементного клинкера на заводах-производителях вяжущего. Учитывая малые дозировки вещества УНМ подача должна осу-

ществляться не «точечным» вбросом, а путем распределения по значительной площади зоны загрузки клинкера в помольный агрегат. Например, путем эжекции, т.е. направленного распыления вещества УНМ с помощью сжатого воздуха по загружаемому слою клинкера.

Введение УНМ на стадии потребления цемента целесообразно осуществлять двумя различающимися способами.

Во-первых, предварительным смешиванием цемента и УНМ в высокоскоростных смесительных установках принудительного принципа действия (лопастных; пружинных; с вращающимися валами и др.) с последующим дозированием модифицированного цемента для приготовления бетонной смеси.

Во-вторых, предварительным домолом цемента с веществом УНМ в помольных агрегатах, что обеспечивает не только эффект от введения УНМ, но и активизирует исходное вяжущее вещество, повышает его активность.

Введение УНМ в бетонные (растворные) смеси может осуществляться тремя различающимися вариантами:

- непосредственное введение (всыпание; а предпочтительно – эжекция сжатым воздухом) отдозированного вещества;
- введение его с водой затворения;
- введение после предварительного смешивания с мелким заполнителем (песком) или с микрокремнеземом (при использовании этой добавки).

При непосредственном введении УНМ в смеситель целесообразно применять вариант эжекции вещества, создавая условия распыления его в замкнутом объеме смесителя по возможно большой площади поверхности перемешиваемой бетонной смеси.

При введении с водой затворения необходимо интенсивно смешать вещество УНМ с отдозированной на замес водой, что предпочтительно осуществлять в эмульгаторах ультразвукового принципа действия (используя эффект кавитации) или механических эмульгаторах перед ее поступлением в смеситель.

При введении с мелким заполнителем (песком) или микрокремнеземом необходимо предварительное смешивание вещества УНМ с, отдозированными на замес компонентами. Воз-

можно смешивание непосредственно в бетоносмесителе при эжектировании или ином варианте равномерной подачи вещества УНМ в процессе перемешивания его с песком, как начальной фазы процесса приготовления бетонной смеси.

Одной из задач исследований являлось решение проблемы равномерного распределения малых дозировок: 0,1...0,001% от массы цемента, вещества УНМ в объеме цемента (цементного теста, раствора, бетона).

Вариант 1. Предварительное смешение сухого вяжущего с сухим порошкообразным веществом в скоростных лопостных минисмесителях.

Вариант 2. Введение суспензионных и сухих порошкообразных УНМ в воду и образование суспензии в объеме воды затворения цемента (раствора, бетона) путем интенсивного перемешивания (эмульгирования) перед введением жидкости в цемент (раствор, бетон).

Этот прием целесообразно осуществлять в эмульгаторах ультразвукового принципа действия, эффективность которых базируется на проявлении эффекта кавитации, что способствует глубокому диспергированию частиц твердой фазы.

Вариант 3. Предварительное смешение вяжущего с сухим порошкообразным веществом путем совместного домола в шаровой лабораторной мельнице.

Вариант 4. Введение сухого порошкообразного УНМ в цемент (раствор, бетон) путем «эжекции», т.е. факелообразным направленным распылением с помощью сжатого воздуха в процессе перемешивания смеси.

Вариант 5. Введение УНМ с песком, применяемым в качестве заполнителя или наполнителя (пенобетон) или в качестве вяжущего кремнеземистого компонента (газобетон).

Сравнительная проверка показала примерное равенство всех 5-ти вариантов и их разновидностей, т.е. они обеспечивают достаточно равномерное распределение вещества УНМ в объеме (цементного камня, раствора, бетона).

При этом наиболее благоприятен и (при возможности осуществления) предпочтителен совместный домол УНМ с цементом (вариант № 3), т.к. совместный домол одновременно активи-

визирует вяжущее и способствует росту прочности цементного камня (раствора, бетона), в сравнении с остальными приемами введения УНМ.

Одновременно оценивалась эффективность тех или иных разновидностей УНМ, полученных и подготовленных в институте тепло-массообмена (ИТМО НАН Беларуси).

Параллельно обрабатывали режимы твердения, как ускоренные, при повышенной температуре (до 50...850С) и влажности (до 90-100%), так и естественные (при температуре (20+5)0С в условиях стандартной (> 90%) и естественной ~ (60...70%) влажности воздуха среды твердения.

Критерием для оценки результатов испытаний во всех случаях принята прочность на сжатие, а для мелкозернистого бетона (цементно-песчаного раствора) – на растяжение при изгибе и сжатии, выраженные либо абсолютных значениях (МПа) или в относительных величинах (%).

Порошкообразные вещества добавки УНМ дозировали на электронных весах типа ВЛК-500 с погрешностью «± 0,01» г. В цемент их вводили в сухом виде при интенсивном механическом перемешивании в лопастном минисмесителе в течение 10 мин. Затем вводили воду затворения и, в соответствии с положениями действующего стандарта, на испытания цемента непрерывно перемешивая в течение 5 минут. Количество воды затворения подбирали таким образом, чтобы получать тесто нормальной густоты.

Из теста нормальной густоты изготавливали образцы-кубы (20x20x20 мм), которые формовали вручную с помощью штыковки Ø 3 мм и уплотняли на встряхивающем столике (количество ударов - 25) по ГОСТ 310-76(88).

Режимы твердения образцов охватывали диапазон: от нормально-влажностных условий до прогрева при температуре t~80...85<sup>0</sup>С, включая низкотемпературный прогрев при температуре t~50<sup>0</sup>С. Эти варианты твердения соответствуют основным практикуемым температурным режимам твердения как сборных, так и монолитных строительных бетонных и железобетонных изделий и конструкций.

Добавки УНМ вводили в цемент в виде суспензии вместе с водой затворения (после предварительного интенсивного механического смешивания с водой). Прочность определяли на цементных образцах-кубах 20х20х20 мм, изготовленных по ранее изложенной методике. Режимы твердения цементного камня – нормально - влажностные.

Методика изготовления цементно-песчаного бетона включала операции:

- взвешивание составляющих: цемент, песок, вода, УНМ;
- высыпая песок в емкость, добавляем в него УНМ (по всей поверхности), перемешиваем песок с УНМ лопаткой (20 сек), затем перемешиваем интенсивно (дрелью) в течении 3 минут;
- добавляем в смесь песка с УНМ цемент, перемешиваем лопаткой (20 сек), затем интенсивно (дрелью) – 2 мин;
- высыпая полученную смесь в другую емкость с водой и перемешиваем интенсивно (дрелью) 1 мин., перемешиваем смесь лопаткой (20 сек), затем еще раз интенсивно (дрелью) – 30 сек;
- высыпая полученную смесь в чашу (протертую влажной тряпкой) и перемешиваем лопаткой – 3 мин;
- укладываем смесь в форму и вибрируем на виброплощадке 3 мин., заглаживаем поверхность образцов;
- тепловая обработка: выдержка – 2...3 часа; прогрев при 50<sup>0</sup>С 2...3 часа; остывание в термостате до утра (примерно 15 часов);
- испытание образцов в пределах 24 ч от момента изготовления.

Состав бетона: цемент 550 г; песок 1650 г; добавка SicaViscocrete - 0,3% (от массы цемента); В/Ц 0,36.

Одним из направлений исследований является установление эффективности применения УНМ в поризованных (ячеистых) бетонах (газо- и пенобетонах). При их получении используют молотые кварцевые пески (кремнеземистое вяжущее для газобетона) или иные молотые наполнители (пенобетон). В этой связи было необходимо оценить влияние УНМ на процесс диспергации (помола в шаровой мельнице) песка, как компонента,

вяжущего для газобетона. Одновременно помол даст возможность равномерного распределения вещества УНМ в объеме измельчаемого материала.

В шаровой мельнице измельчали навеску сухого песка в количестве 5 кг, вводя 25 г нанодобавки (0,5 % от массы песка) перед помолом. Удельную поверхность продукта помола периодически определяли с помощью прибора типа «ПСХ-4» по воздухопроницаемости навески (10 г) измельчаемого материала (прочие условия – одинаковы).

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы.

1. Введение в цемент (бетон, раствор) целого ряда из полученных в ИТМО НАН Беларуси углеродных наноматериалов (УНМ) обеспечивает рост прочности цементного камня (бетона, раствора) как в условиях естественного (нормально-влажностного) твердения, так и в случае ускоренного твердения при тепловой обработке образцов.

2. На уровень прироста прочности цементного камня (бетона, раствора; в отдельных случаях достигавшего 40...70 %), оказывает основное влияние вид (состав) УНМ и дозировка вещества. Последняя для «классических» УНМ примерно соответствует ~ 0,05% от массы цемента и изменяется, ориентировочно до 0,10% от массы цемента, для менее качественных веществ УНМ.

3. Все проверенные способы введения вещества УНМ и их разновидности могут быть реализованы при производстве бетонных смесей (бетонов, растворов). При тщательной проработке (проектной, технической, исполнительной) технологии введения тем или иным способом возможно обеспечение равномерного распределения УНМ в объеме смеси, что подтверждается примерным равенством увеличения прочности цементного камня для различных способов введения (смешиванием с цементом, песком и эмульгированием в воде затворения).

4. Рекомендации по применению способа введения УНМ для конкретных условий производства могут быть сведены к следующему.

4.1. В случае производства цементов, модифицированных УНМ, их следует водить при помоле клинкера.

При возможности организации и экономической целесообразности домола цемента перед приготовлением бетонов (растворов) – это наиболее эффективный вариант модификации вяжущего за счет применения УНМ.

4.2. При введении УНМ в приготавливаемую тяжелую бетонную (растворную) смесь рекомендуется метод предварительного смешивания вещества УНМ с мелким заполнителем (песком). Частицы УНМ «адсорбируются» на поверхности зерен песка и благодаря этому равномерно распределяются в объеме приготавливаемой бетонной (растворной) смеси.

4.3. При подготовке (помоле) наполнителя для пенобетонов или кремнеземистого компонента вяжущего для газобетонов вещество УНМ целесообразно вводить в начальной стадии помола материалов в соответствии с общей технологией получения таких бетонов.

4.4. Наименее эффективно введение УНМ в бетонную (растворную) смесь с цементом или водой затворения на стадии ее приготовления. Эти приемы могут быть реализованы только в случае тщательного предварительного смешивания УНМ с цементом в скоростных смесителях и при эмульгировании воды с УНМ под каждый замес смесителя.

4.5. Во всех случаях рекомендуется экспериментальная проверка эффективности применяемого варианта введения УНМ в бетон (раствор) путем установления требуемых характеристик материала (например, прочности).

#### Литература:

1. Артамонова, О.В. Формирование структуры и управление прочностными свойствами гидросиликатных систем, модифицированных ультра- и наноразмерными частицами / О.В. Артамонова, Д.Н. Коротких, Е.М. Чернышев // Первая международная конференция: Деформация и разрушение материалов, Москва, 13-16 ноября 2006, тез. докл. Москва, 2006, с. 514-516.

2. Королев, Е.В. Модифицирование строительных материалов наноуглеродными трубками и фуллеренами / Е.В. Королев,

Ю.М. Баженов, В.А. Береговой // Строительные материалы - Наука. – 2006. – № 8. Приложение к научно-техническому журналу «Строительные материалы», 2006, №9, с. 2-4.

3. Лотов, В.А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий. / Строительные материалы. – 2006, №8. - с. 10-12.