

Сегодня рынок предлагает очень широкий ассортимент различных добавок для улучшения качества бетонов. При этом предполагается увеличение прочности бетонов при сохранении расхода вяжущего или экономия расхода вяжущего при сохранении прочности, а также улучшение удобоукладываемости бетонной смеси. Стоимость наиболее известных отечественных и зарубежных добавок (пластификаторов, суперпластификаторов, гиперпластификаторов и др.) изменяется в широких пределах. Высокая цена наиболее известных отечественных и зарубежных добавок способствует повышению себестоимости конечного продукта, и поэтому не все производители стремятся использовать эти добавки. В последние десятилетия с целью модификации цементных композитов наряду с химическими и минеральными добавками стали применять наноразмерные частицы, начиная от фуллеренов, нанотрубок, нанопроводов до квантовых точек и квантовых кораллов [1]. Применение тех или иных наноразмерных частиц в качестве модификатора различных строительных материалов зависит от особенностей структурообразования композита, условиями повышения эксплуатационных свойств и параметров структуры композита [2]. Бетон представляет из себя хрупкий материал со связующим веществом в виде цементного теста, который имеет пористую структуру, включающую микро- и мезопоры. Свойства бетонной смеси и их изменение, главным образом, зависят от гидратации цемента [3]. Использование углеродных нанотрубок (далее УНТ) в цементных композитах, по большей части, направлено на создание армирующего эффекта на наноразмерном уровне. В дополнение к известным преимуществам этих материалов, включающее в себя чрезвычайно высокую прочность [4] и модуль Юнга [5], показатели упругости [6], выгодные электронные [7] и теплоустойчивые свойства [8], в мезопористой структуре бетона наноразмерное армирование потенциально обладает качеством наполнителя, способствующего получению более плотного материала; для замедления и предотвращения развития трещин в ранние сроки твердения, а также для повышения качества границы раздела фаз матрица-заполнитель в целом. Как результат, с применением УНТ можно получить более прочный и жесткий бетон [9]. Однако внедрение углеродных нанотрубок в строительное производство имеет ряд сложностей, основные из которых: - отсутствие достоверных и полных сведений влияния наноразмерных частиц на окружающую среду и здоровье человека; - несовершенство технологического оборудования, используемого в промышленности; - повышенная склонность углеродных нанотрубок к агломерации, что затрудняет их равномерное распределение по композиту и др. Последний факт не позволяет полностью использовать их высокий модуль упругости (в 5 раз выше стали) и прочность (в 8 раз выше стали) при очень низкой плотности [5, 10, 11, 12]. Так же некоторые авторы указывают на недостаточно высокое сцепление нанотрубок с цементной матрицей [13]. В полимерных композиционных материалах УНТ могут быть

распределены в растворителе, пригодном для производства композита. В металлических или керамических композитах могут быть использованы механические методы, такие, как совместный помол. Применение данных подходов считается затруднительным по ряду факторов: - типичные растворители, используемые для полимерных композитов, могут оказать неблагоприятное воздействие на гидратационные свойства портландцементных композитов; - относительная невысокая твердость некоторых компонентов портландцемента, таких как гипс, означает, что диспергация УНТ путем совместного помола с вяжущим не будет эффективно. Вместо этого, исследователи сосредоточили свое внимание на методах диспергации, совместимых с химией портландцемента. Основной подход заключается в том, чтобы применять повсеместно используемые модификаторы, такие как супер- и гиперпластификаторы в качестве диспергирующих агентов [14]. Исследования на сегодняшний день показывают, что способ диспергирования в поликарбоксилатах или в растворах полиакриловой кислоты может быть успешно применен для многослойных УНТ (МУНТ), в то время как нафталин сульфонаты более привлекательны для однослойных УНТ (ОУНТ). В некоторых случаях МУНТ были функционализированы присоединением групп карбоновой кислоты для улучшения диспергируемости [15]. Другим способом диспергации, применяемом в ряде работ касательно ОУНТ [16], является ультразвуковая обработка смеси цемента и УНТ в среде изопропанола с последующим выпариванием растворителя [17]. Анализ работ, полученных разными авторами, при исследовании наноструктурированных УНТ цементных композитных материалов, показывает неоднозначность результатов, т.к. в одних случаях введение УНТ приводит к значительному повышению у композита прочности на сжатие, модуля упругости и твердости, а в других случаях может способствовать несущественному изменению прочности на сжатие или значительному снижению модуля Юнга. Наилучшие результаты показывают увеличение на 50% прочности при сжатии образца с введением МУНТ, увеличение твердости на 600% по Виккерсу на ранних стадиях гидратации образца с ОУНТ и увеличение модуля Юнга на 227% для образца с МУНТ. Неоднозначные результаты характерны и при оценке уровня увеличения прочности при изгибе образцов с УНТ по сравнению с образцами без УНТ. Экспериментальная часть В процессе исследований были использованы следующие материалы: а) вяжущее: - портландцемент марки ПЦ 500-ДО-Н ГОСТ 10178-85 ЗАО «Осколцемент». б) заполнители: - щебень фракции 5-20 марки по прочности (дробимости) «1200» из плотных габбро-диоритовых горных пород для строительных работ по ГОСТ 8267-93 (Челябинская область, Саткинский р-н, р.п.Бердяуш); - песок обогащенный средний с модулем крупности 2,5 по ГОСТ 8736-93; (ПО «Нерудматериалы», г. Казань); в) модифицирующие добавки: - суперпластификатор «Полипласт СП-1» по ТУ 5870-005-58042865-05 (в форме

порошка) для бетонов и строительных растворов; - комплексная добавка «КДУ-1» по ТУ 5745-002-89182778-2012, ускоряющая твердение бетона и строительного раствора; - Viscocrete 20 HE производства Sika (Швейцария); - УНТ, полученные от двух производителей: Arkema (Франция) и Нанотехцентр (Тамбов, Россия). Средний размер агломератов УНТ различных производителей исследовали с помощью лазерного анализатора частиц HORIBA's LA-950. Принцип работы LA-950 основан на статическом рассеянии лазерного света (ISO 13320).

Ультразвуковое воздействие осуществлялось ультразвуковым диспергатором марки УЗД1-0,063/22 с частотой 22 кГц, объемом озвучивания 0,5 л и амплитудой смещения 70 мкм. На рисунках 1, 2 представлены микрофотографии углеродных нанотрубок. Результаты исследований с целью измельчения и равномерного распределения агломератов углеродных нанотрубок в матрице цементного композита их подвергали ультразвуковой обработке в среде пластифицирующей добавки, растворенной в воде затворения. Данные испытаний показывают, что средний размер исходных нанотрубок Arkema, поставляемых фирмой Graphistrength, на 18% больше среднего размера частиц УНТ ТАУНИТ фирмы «Нанотехцентр». Однако, в течение 5-ти минутной обработки нанотрубок Аркема ультразвуком средний размер их частиц уменьшается с 390,9 мкм до 26,27 мкм (примерно в 15 раз). Средний размер частиц УНТ «ТАУНИТ» после УЗД снижается с 332,25 мкм до 72,25 мкм (примерно в 4,5 раза). Результаты испытаний по определению предела прочности на сжатие образцов-кубиков цементного камня модифицированного наноструктурированными добавками в возрасте 3, 14 и 28 суток приведены в таблице 1. Данные таблицы свидетельствуют о том, что введение в состав цементного теста оптимального количества УНТ «Graphistrength» и «Таунит» позволяет значительно увеличивать прочность цементного камня, особенно в ранние сроки твердения. Из бетонных смесей с добавками и без добавок были изготовлены контрольные образцы-кубы размером 10х10х10 см³. Стандартные образцы-кубы первые 8 часов твердения были подвергнуты «мягкому» режиму тепловлажностной обработки: предварительная выдержка – 30 минут, повышение температуры до 35оС в течение 1 часа и выдержке при этой температуре в течение 6 часов. Далее образцы распалубливались и через 30 минут испытывались на сжатие. Хранение оставшихся образцов проводилось в нормальных условиях. Испытания оставшихся образцов проводились в возрасте 1, 3 и 28 суток.

а б Рис. 1 - Общий вид глобул нанотрубок "Graphistrength" с размером частиц 200-400 мкм (а) и УНТ Graphistrength при 20000х увеличении (б) а б Рис. 2 - УНТ Таунит при 20000х увеличении (а) и общий вид глобул (б)

Таблица 1 - Влияние наномодифицированных добавок на кинетику набора прочности цементного камня № состава Добавка Вид УНТ Содержание УНТ Прочность на сжатие, МПа

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
СП-1=1%	35,8	77,4	85,3	98,8	2	СП-1=1%	35,8	77,4	85,3	98,8	2
Аркема 0,0005%	50,4	92,6	96,5	108,1	3	СП-1=1%	44,5	88,4	105,3	3	Аркема 0,001%

124,2 4 СП-1=1% Таунит 0,0005% 51,3 88,4 97,2 105,8 5 СП-1=1% Таунит 0,001% 47,2 79,0 109,1 139,2 6 Sika VC HE - - 40,5 108,9 115,6 139,7 7 Sika VC HE Аркема 0,0005% 55,5 77,5 113,0 130,3 8 Sika VC HE Аркема 0,001% 53,3 88,4 118,9 148,8 9 Sika VC HE Таунит 0,0005% 51,5 95,3 117,5 139,5 10 Sika VC HE Таунит 0,001% 49,9 99,6 120,7 141,3 11 КДУ-1 = 1,6% - - 41,7 95,6 109,3 139,6 12 КДУ-1 = 1,6% Аркема 0,0005% 60,6 109,4 133,6 159,2 13 КДУ-1 = 1,6% Аркема 0,001% 53,0 120,6 144,2 168,5 14 КДУ-1 = 1,6% Таунит 0,0005% 56,4 106,7 131,7 155,3 15 КДУ-1 = 1,6% Таунит 0,001% 54,4 117,8 140,8 163,9

Для приготовления, дозирования, перемешивания и уплотнения бетонной смеси было использовано действующее на заводе смесительное и формовочное оборудование. Результаты исследования составов бетона на сжатие и изгиб, проведенные на базе лаборатории ЖБИ МУП «Казметрострой», представлены в таблице 2. Анализ результатов, приведенных в таблице 2 показывает, что введение наномодифицированной добавки КДУ-1 в бетонную смесь позволяет снизить расход цемента в бетоне до 355 кг/м³, и увеличить прочность данного состава на сжатие и на изгиб в 28 суточном возрасте на 44 и 61% соответственно по сравнению с составами, модифицированным добавкой СП-1 («Полипласт»). Таблица 2 - Кинетика набора прочности бетона, модифицированного наноструктурированными добавками №

Цемент, кг	Песок, кг	Щебень, кг	СП-1	КДУ-1	Прочность на сжатие, МПа	Прочность на изгиб, МПа	8 часов	1,5 суток	3 суток	7 суток	28 суток	28 суток
1	490	685	1200	1%	19	45	47,3	58,7	65	6,38	1	2
2	490	685	1200	1,6%	23,7	59,7	67,5	70,8	71,2	7,11	3	3
3	355	795	1190	1%	9,3	29,5	36,6	42,8	50,5	3,72	4	4
4	355	795	1190	1,6%	17,2	53,6	58,4	67	72,3	6,08		

Закключение Одним из основных факторов, сдерживающих использование углеродных наночастиц в практике производства бетонных изделий – сложность равномерного распределения микродоз наномодификатора в объеме цементного композита. Применение ультразвуковой обработки позволяет эффективно распределять углеродные нанотрубки, что приводит к повышению скорости набора прочности цементного камня и бетона, особенно в ранние сроки твердения.