

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ / CONSTRUCTION MATERIALS

DOI: <https://doi.org/10.18454/mca.2018.09.4>

Матус Е.П.

ORCID: 0000-0002-0632-8280, кандидат технических наук,
Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)

ВЛИЯНИЕ НАНОДОБАВОК НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕСНО-АРМИРОВАННОГО БЕТОНА

Аннотация

Обсуждается современное состояние исследований влияния нанодисперсных добавок на свойства дисперсно-армированных портландцементных композитов. Приведены результаты испытаний на прочность и вязкость растворов и образцов мелкозернистого бетона на цементном вяжущем и цемента с добавками стальной и базальтовой фибры, углеродных нанотрубок, силиказоля, наноразмерного порошка CaO и дегидрола. Исследовано влияние способов введения в смесь нанодобавок на сцепление фибр с матрицей. Анализ экспериментальных данных показал отсутствие систематического положительного эффекта повышения механической прочности композитов вследствие введения углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: дисперсно армированный бетон, нанодобавки, предел прочности при сжатии, вязкость.

Matus E.P.

ORCID: 0000-0002-0632-8280, PhD in Engineering,
Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin)

INFLUENCE OF NANOAGENTS ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF DISPERSION AND REINFORCED CONCRETE

Abstract

A modern state of study on the influence of nanodispersed additives on the properties of dispersed-reinforced portland-concrete composites is discussed in the paper. The results of tests for the strength and viscosity of solutions and samples of fine-grained concrete on a cement binder and concrete with additions of steel and basalt fiber, carbon nanotubes, silicasole, nanodimensional powder of CaO and dehydrol are presented. The influence of the methods of introducing nanoagents on the adhesion of the fibers to the matrix are studied. The analysis of the experimental data showed the absence of a systematic positive effect of increasing the mechanical strength of composites due to the introduction of carbon nanotubes.

Keywords: dispersed reinforced concrete, nanoagents, compressive strength, viscosity.

Email авторов / Author email: mro@ngs.ru

В последние десять лет идет бурное развитие нанотехнологий. Не остались в стороне и научные направления в области строительных материалов. Одной из первых применяемых для цементных материалов нанодобавок стал водорастворимый аналог фуллерена «Астрален» [1]. Введение «Астралена» в цементные смеси позволяет повысить подвижность, увеличить прочность. На основе «Астралена» был разработан «Астрофлекс», **значительно ускоряющий твердение бетона.**

Известен также другой наноматериал на основе углеродных нанотрубок – «Таунит», добавка которого в цементные смеси позволяет ускорить процессы твердения и повысить прочность бетонов.

Наряду с углеродными наночастицами применение нашли коллоидные частицы диоксида кремния: микрокремнезем и кремнезоль, использование которых позволяет экономить расход цемента в бетонах без потери их технологических свойств [2, 3, 4].

Перспективно выглядит применение нанодобавок для улучшения физико-механических свойств дисперсно-армированных бетонов (в том числе сталефибробетона и базальтофибробетона). Так в [5] для повышения прочности на изгиб, растяжения при раскалывании и сжатии, морозостойкости в базальтофибробетон предлагают добавлять наряду с гиперпластификаторами микрокремнезем. Для схожих целей уже в сталефибробетонную смесь с пластификатором вводят многослойные углеродные нанотрубки, предварительно проведя диспергацию портландцемента в линейно-индукционном вращателе и в ультразвуковом диспергаторе [6, 7]. Для ускорения твердения и экономии цемента в сталефибробетон также вводят техническую сажу вместе с углеродными нанотрубками [8].

Необходимо отметить, что в этих работах для повышения прочностных и эксплуатационных характеристик фибробетона применяются комплексные добавки, включающие в себя не только наночастицы, но и «традиционные» составляющие. Также используются и различные методы механоактивации смеси. Поэтому четко выделить долю влияния именно наночастиц порой невозможно. Впрочем, и сами дополнительные пластифицирующие добавки можно отнести к наночастицам.

В этом плане показательна работа [9], в которой приводятся данные о влиянии только углеродных нанотрубок (УНТ) на прочность «чистого» цемента и цемента с добавкой коммерческого гиперпластификатора. Приведенные в работе результаты показывают, что введение только УНТ в пределах статистической ошибки не оказывает существенного влияния на прочность образцов в течении всего периода твердения. Только комплексная добавка УНТ и пластификатора повышает прочность почти на 40%. Хотя этот результат также может быть объяснен снижением

водоцементного отношения и дополнительной механоактивацией смеси при введении УНТ.

Наглядно эта неоднозначность проявляется при исследовании затвердевшего цементного камня с помощью электронной микроскопии [10]. В данной работе прямо указывается, что надежное заявление о влиянии УНТ на упругость и твердость бетона невозможно из-за высоких колебаний значений модуля упругости и твердости на микроуровне.

Таким образом, вопрос о целесообразности введения УНТ в фибробетон остается открытым. В данной статье автор представляет результаты собственных исследований, проведенных в лаборатории кафедры строительных материалов НГАСУ(Сибстрин).

В первом эксперименте была предпринята попытка выявить влияние на прочность фибробетона введения только готового водного раствора диспергированных УНТ на ранних сроках твердения. Состав бетона для одного замеса (портландцемент ПЦ М400 ОАО «Искитимцемент», песок, вода): Ц=500г, П=1500г, В=250г. Фибра стальная латунированная волновая длиной 17мм, диаметром 0,3мм с коэффициентом армирования 0,25% по объему (столь относительно малый коэффициент армирования применяется в составах для полов промышленных зданий). Фибра базальтовая расходом 5кг/м³. Вначале замешивались фибры с вяжущим и добавками с водой, затем добавлялся песок. Размеры образцов 4×4×16см, твердели 7 суток в нормальных условиях. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Прочность мелкозернистого бетона с добавкой УНТ, металлической и базальтовой фибры

№	Состав замеса	Прочность на растяжение при изгибе, МПа	Прочность на сжатие, МПа
1	Без добавок	4,44±0,44	17,3±3,7
2	2г 3% водный раствор УНТ	4,28±0,22	17,5±2,9
3	Базальтовые фибры	4,25±0,40	15,8±2,4
4	Базальтовые фибры, 2г 3% водный раствор УНТ	4,36±0,65	15,4±3,4
5	Стальные фибры	4,43±0,35	20,0±1,4
6	Стальные фибры, 2г 3% водный раствор УНТ	4,58±0,27	21,4±2,0
7	Стальные фибры, базальтовые фибры, 2г 3% водный раствор УНТ	3,77±0,15	15,7±1,2

В пределах ошибки эксперимента положительного влияния УНТ (во взятых составах и применяемых технологиях изготовления) на прочностные свойства бетона не выявлено. Базальтовая фибра снизила прочность композиций примерно на 10%, а стальная наоборот повысила на 15%.

В следующем эксперименте применялись другие фибры с большим коэффициентом армирования: из стального листа длиной 28мм, эффективным диаметром 0,65мм с коэффициентом армирования 1% по объему. В качестве добавки использовался раствор УНТ (3% водный) с ПВА. Вначале замешивались фибры с вяжущим и добавками с водой, затем добавлялся песок. Состав замеса Ц=650г, П=1300г. Размеры образцов 4×4×16см, твердели 14 суток в нормальных условиях. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Прочность мелкозернистого фибробетона с добавкой ПВА и УНТ

№	Состав замеса	Прочность при растяжении раскалыванием, МПа	Прочность на сжатие, МПа
1	Вода=290г	6,5±1,3	32,3±1,2
2	Вода=180г ПВА=170г	7,1±0,4	24,4±1,4
3	Вода=180г ПВА=170г 2,5г 3% водный раствор УНТ	8,0±1,4	23,7±0,9

В данном эксперименте добавки существенно увеличили прочность на растяжение. Прочность на сжатие, наоборот снизилась, что может быть объяснено повышением сцепления фибр с матрицей при использовании добавки, при одновременном снижении прочности самой матрицы из-за ПВА.

Прочность сцепления фибр с матрицей является одним из основных факторов, влияющих на свойства фибробетона. Она определялась в третьем эксперименте. В этом случае применялись уже комплексные добавки с различными наночастицами: УНТ, золь диоксида кремния (LUDOX LS, 30 масс.% SiO₂, pH=8.5–10, размер частиц 8–20нм), наноразмерный порошок СаО, готовая промышленная добавка «Дегидрол».

СаО получали цитратным золь-гель методом. Для этого смешивали водный раствор нитрата кальция ((Ca(NO₃)₂·4H₂O, х.ч.) с заданной концентрацией и водный раствор лимонной кислоты (ЛК) ((НООССН₂)₂С(ОН)СООН, х.ч.). Мольное соотношение реагентов составляло Са:ЛК = 1:1. Полученный раствор выдерживали при 55°С при постоянном перемешивании в течение 12 часов для удаления избытка воды и образования

геля. Полученный гель сушили при 120°C до самовозгорания, затем прокаливали в муфельной печи при 550°C в течение 4 часов. Полученный образец растирали и прокаливали при 850°C в течение 6 часов. Скорость подъема температуры составляла 2 град./мин. Основные характеристики СаО: средний размер частиц 50нм, удельная поверхностная площадь 6,8 м²/г, удельный объем пор 0,022 см³/г, средний диаметр пор 13 нм.

Состав раствора: ПЦ М400 (Искитимцемент), В/Ц=0,3. Диаметр фибр 1,0мм, длина погруженного в цемент участка 25±5мм. Усилие выдергивания фиксировалось динамометром. Прочность сцепления рассчитывалась как отношение силы выдергивания к площади поверхности погруженной части фибры. Каждый образец содержал 9 фибр. Цемент твердел в нормальных условиях 14 суток. Все фибры предварительно выдерживались 1 сутки в ацетоне. Половина фибр выдерживалась 2 часа в концентрированной соляной кислоте. Фибры промывались водой и высушивались. На фибры наносились различные составы композиций толщиной до 0,2мм. Для сравнения прочности сцепления «чистых» фибр, проверялась также прочность их сцепления с нанесенным акриловым лаком и силикатным клеем. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Прочность сцепления стальных фибр с цементным камнем

№	Выдержка в кислоте	Нанесенный состав	Прочность сцепления, МПа
1	+	акриловый лак+10% соды	1,9±0,5
2	+	акриловый лак	2,1±0,5
3	+	акриловый лак+10% водной дисперсии УНТ(3%)	1,2±0,4
4	+	30% водный раствор селикозоля+50% дегидрола	3,3±1,3
5	+	3% водная суспензия УНТ+50% дегидрола	5,4±1,3
6	–	–	5,5±1,4
7	–	вода+50% дегидрола	5,7±1,6
8	–	30% водный раствор селикозоля+10% СаО +10% водной дисперсии УНТ(3%)	6,8±1,7
9	+	30% водный раствор селикозоля+10% водной дисперсии УНТ(3%)	7,5±1,5
10	+	–	9,1±1,2
11	Без выдержки в ацетоне и кислоте	силикатный клей+10%водной суспензии УНТ(3%)	1,3±0,8

Общая выявленная закономерность: чем меньше нанесенный слой, тем выше прочность сцепления. Самая высокая прочность у «чистых» фибр. Наибольшую прочность из нанесенных составов продемонстрировали фибры с селикозолом и УНТ.

В четвертом эксперименте определялась вязкость фиброцементной композиции и прочность фиброцемента на сжатие и растяжение раскалыванием. Состав композиции: ПЦ М400 (Искитимцемент), В/Ц=0,28. Фибра волновая латунированная диаметром 0,3мм длиной 8±3мм (6мм для образцов №7–12) с коэффициентом армирования 1% по объему. Вязкость определялась на приборе Вика. Компоненты перемешивались в сухом состоянии, после водозатворения перемешивались вручную 1 минуту, укладывались в формы по 6 образцов, уплотнялись на встряхиваемом столике 30 раз, распалубка через сутки. Размеры образцов для прочностных испытаний 2×2×2см, твердели 28 суток в нормальных условиях. Результаты экспериментов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Вязкость и прочность фиброцементных композиций

№	Добавка	Содержание добавки, % к цементу	Вязкость, мм	Прочность на сжатие, МПа	Прочность на растяжение раскалыванием, МПа
1	–	–	8,2±0,3	50±8	2,7±0,4
2	3% водная дисперсия УНТ	0,1	8,5±0,5	39±5	2,1±0,3
3		0,2	8,8±2,0	43±8	2,3±0,4
4		0,4	8,3±1,5	53±6	2,9±0,3
5		0,3	7,7±0,3	43±6	2,3±0,3
6	1,5% водная дисперсия УНТ	0,4	8,5±1,3	48±10	2,7±0,6
7	Наноразмерный порошок СаО	0,1	Не изм.	Не изм.	2,3±0,1
8		0,2	Не изм.	Не изм.	2,2±0,3
9		0,3	Сильно возросла	Не изм.	2,6±0,4
10	30% водный селикозоль	0,3	Не изм.	Не изм.	2,7±0,2
11		0,6	Не изм.	Не изм.	2,1±0,2
12		0,9	Не изм.	Не изм.	2,3±0,2

Добавка УНТ практически не влияет на вязкость. Добавка же порошка оксида кальция значительно уменьшает вязкость ввиду его большой водопотребности. Необходимо отметить общую тенденцию: уменьшение добавок повышает прочность композиции.

Результаты всех проведенных экспериментов в пределах доверительного интервала не позволяют однозначно утверждать о положительном влиянии на физико-механические свойства добавок используемых в составах наноразмерных частиц при применяемых способах их введения в смеси. В некоторых случаях эффект от применения таких добавок оказался даже отрицательным. Таким образом, вопрос об использовании той или иной добавки на практике должен решаться в каждом конкретном случае отдельно.

Список литературы / References

1. Войтович В. А. Строительные наноматериалы // Руководитель строительной организации [Электронный ресурс]. – 2011. – №2. – URL: [http:// nizstroy.ru/articles/nano_tehnologii/nano_stroymateriali.html](http://nizstroy.ru/articles/nano_tehnologii/nano_stroymateriali.html) (дата обращения 30.10.2017).
2. Артамонова О.В., Сергуткина О.Р., Коротких Д.Н., Чернышов Е.М. Гель синтез наноразмерных частиц SiO₂ для модифицирования структуры цементного камня [Электронный ресурс] // Nanobuild – 2010. – №1. – С. 9–17. URL: [http:// nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_1_2010_RUS.pdf](http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_1_2010_RUS.pdf) (дата обращения 30.10.2017).
3. Ткачев А.Г., Михалёва З.А., Попов А.И., Толчков Ю.Н., Панина Т.И. Исследование влияния модифицирующих добавок на основе гелеобразных дисперсий углеродных наноматериалов на свойства строительных композитов [Электронный ресурс] // Nanobuild – 2012. – №4. – С. 15–23. URL: [http:// nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_4_2012_RUS.pdf](http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_4_2012_RUS.pdf) (дата обращения 30.10.2017).
4. Яковлев Г.И., Первущин Г.Н., Керене Я. и др. Комплексная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для модификации газосиликата автоклавного твердения // Строительные материалы – 2014. – №1–2. – С. 3–7.
5. ПАТЕНТ Пат. 2423331 Российская Федерация, МПК7 С 04 В 28/04, С 04 В 111/20. Фибробетонная смесь / Боровских И.В., Хозин В.Г., Морозов Н.М.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Фибробетонные люки" (ООО "ФБЛ"). – № 2010104361/03; заявл. 02.04.2010; опубл. 10.07.11, Бюл. № 19.
6. ПАТЕНТ Пат. 2433038 Российская Федерация, МПК7 В 28 С 5/40, С 04 В 28/00, С 04В 111/20. Способ приготовления модифицированной фибробетонной смеси и модифицированная фибробетонная смесь / Перфилов В.А.; заявитель и патентообладатель Перфилов В.А. – № 2010104361/03; заявл. 08.02.2010; опубл. 10.11.11, Бюл. № 31.
7. ПАТЕНТ Пат. 2397069 Российская Федерация, МПК7 В 28 С 5/40. Способ приготовления модифицированной фибробетонной смеси и модифицированная фибробетонная смесь / Перфилов В.А.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет" (ВолгГАСУ) – № 2009111817/03; заявл. 30.03.2009; опубл. 20.08.10.
8. ПАТЕНТ Пат. 2420472 Российская Федерация, МПК7 С 04 В 28/00, В 82 В 1/00, С 04 В 111/20. Фибробетонная смесь / Перфилов В.А.; заявитель и патентообладатель Перфилов В.А.; – № 2010104363/03; заявл. 08.02.2010; опубл. 10.06.11, Бюл. №16.
9. Жукова Е.А., Стрельцов И.А., Мишаков И.В., Ведягин А.А. Синтез и подготовка углеродных нановолокон для использования в качестве модифицирующей добавки [Электронный ресурс]/ Е.А. Жукова, И.А. Стрельцов, И.В. Мишаков, А.А. Ведягин // Научные труды SWORLD. – 2012. – Т.2. – №1. – С. 73–81. – URL: <http://www.sworld.com.ua/konfer26/798.pdf> (дата обращения 30.10.2017).
10. Эберхардштайнер Д., Лахайн О. Исследования наноиоденторами бетона, модифицированного углеродными нанотрубками // Строительные материалы – 2014. – №1–2. – С. 21–24.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Voitovich V.A. Stroitelnyye nanomaterialy // Rukovoditel' stroitel'noy organizatsii [Construction Nanomaterials] // Head of Construction Organization [Electronic resource]. – 2011. – No.2. – URL: [http:// nizstroy.ru/articles/nano_tehnologii/nano_stroymateriali.html](http://nizstroy.ru/articles/nano_tehnologii/nano_stroymateriali.html) (Reference date: October 30, 2017). [In Russian]
2. Artamonova O.V., Sergutkina O.R., Korotkikh D.N., Chernyshov E.M. Gel' sintez nanorazmernykh chastits SiO₂ dlya modifitsirovaniya struktury tsementnogo kamnya [Gel Synthesis of Nanosize SiO₂ Particles for Modifying Structure of Cement Stone] [Electronic resource] // Nanobuild – 2010. – No.1. – P. 9-17. URL: [http:// nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_1_2010_RUS.pdf](http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_1_2010_RUS.pdf) (Reference date: October 30, 2017). [In Russian]
3. Tkachev A.G., Mikhaleva Z.A., Popov A.I., Tolchikov Yu.N., Panina T.I. Issledovaniye vliyaniya modifitsiruyushchikh dobavok na osnove geleobraznykh dispersiy uglerodnykh nanomaterialov na svoystva stroitel'nykh kompozitov [Investigation of Influence of Modifying Additives on Basis of Gel-like Dispersions of Carbon Nanomaterials on Properties of Building Composites] [Electronic resource] // Nanobuild – 2012. – No.4. – P. 15-23. URL: [http:// nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_4_2012_RUS.pdf](http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_4_2012_RUS.pdf) (Reference date: October 30, 2017). [In Russian]
4. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Kerene Ya. et al. Kompleksnaya dobavka na osnove uglerodnykh nanotrubok i mikrokremsnezema dlya modifikatsii gazosilikata avtoklavnogo tverdeniya [Complex Additive Based on Carbon Nanotubes and Microsilica for Modification of Gas-silicate Autoclaved Hardening] // Building Materials – 2014. – No.1-2. – P. 3-7. [In Russian]

5. PATENT No. 2423331 Russian Federation, IPC7 S 04 B 28/04, C 04 B 111/20. Fibrobetonnaya smes' [Fibrous-Concrete Mixture] / Borovskikh I.V., Khozin V.G., Morozov N.M. Applicant and Patent Holder Limited Liability Company "Fiber-concrete hatches" ("FBL" LLC). – No. 2010104361/03; claimed. 02/04/2010; publ. 10.07.11, Bul. No. 19. [In Russian]
 6. PATENT No. 2433038 Russian Federation, IPC 7 B 28 C 5/40, C 04 B 28/00, C 04 B 111/20. Sposob prigotovleniya modifitsirovannoy fibrobetonnoy smesi i modifitsirovannaya fibrobetonnaya smes' [Method of Preparation of Modified Fibrous Concrete Mixture and Modified Fibrous Concrete Mixture] / Perfilov V.A.; applicant and patent owner Perfilov V.A. – No. 2010104361/03; claimed. 08/02/2010; publ. 10.11.11, Bul. No. 31. [In Russian]
 7. PATENT No. 2397069 Russian Federation, IPC 7 B 28 C 5/40. Sposob prigotovleniya modifitsirovannoy fibrobetonnoy smesi i modifitsirovannaya fibrobetonnaya smes' [Method of Preparation of Modified Fibrous Concrete Mixture and Modified Fibrous Concrete Mixture] / Perfilov V.A.; applicant and patent holder State educational institution of higher professional education "Volgograd State Architectural and Construction University" (VolgGASU) - No. 2009111817/03; claimed. 30.03.2009; publ. 20.08.10. [In Russian]
 8. PATENT No. 2420472 Russian Federation, IPC7 C 04 B 28/00, B 82 B 1/00, C 04 B 111/20. Fibrobetonnaya smes' [Fiber-Concrete Mixture] / Perfilov V.A.; applicant and patent owner Perfilov V.A.; - No. 2010104363/03; claimed. 08/02/2010; publ. 10.06.11, Bul. No.16. [In Russian]
 9. Zhukova E.A., Streltsov I.A., Mishakov I.V., Vedyagin A.A. Sintez i podgotovka uglerodnykh nanovolokon dlya ispol'zovaniya v kachestve modifitsiruyushchey dobavki [Synthesis and Preparation of Carbon Nanofibers for Use as Modifying Additive] [Electronic resource] / E.A. Zhukova, I.A. Streltsov, I.V. Mishakov, A.A. Vedyagin // Scientific works of SWORLD. - 2012. - T.2. - №1. - P. 73-81. - URL: <http://www.sworld.com.ua/konfer26/798.pdf> (Reference date: October 30, 2017). [In Russian]
 10. Eberhardsteiner D., Lahain O. Issledovaniya nanoidentorami betona, modifitsirovannogo uglerodnymi nanotrubkami [Studies with Nanoidentifiers of Concrete Modified with Carbon Nanotubes] // Building materials – 2014. – No.1-2. – P. 21-24. [In Russian]
-
-