

Пыкин А. А., аспирант,
Лукутцова Н. П., д-р техн. наук, проф.,
Костюченко Г. В., студент

Брянская государственная инженерно-технологическая академия

К ВОПРОСУ О ПОВЫШЕНИИ СВОЙСТВ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫМИ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ ШУНГИТА

leshkin22@rambler.ru

Рассматривается возможность повышения физико-механических свойств мелкозернистого бетона с помощью микро- и нанодисперсных углерод-кремнеземистых добавок на основе шунгита

Ключевые слова: ультразвуковое диспергирование, микро- и нанодисперсный шунгит, мелкозернистый бетон.

В настоящее время в строительном материаловедении интенсивно развиваются технологии, связанные с разработкой новых способов получения эффективных наномодифицирующих добавок, позволяющих направленно регулировать свойства композитов на основе минеральных и органических вяжущих.

Анализ состояния вопроса показал, что для повышения прочностных и других эксплуатационных свойств бетонов, растворов, полимеров и т.д. наиболее приемлемыми являются нанопорошки оксидов металлов, а также углеродные наночастицы [1].

Однако широкое применение в стройиндустрии указанных наномодификаторов сдерживается их высокой стоимостью. Это обусловлено тем, что среди эффективных способов получения, особенно фуллероидных наночастиц, до сих пор предлагаются технологии, которые характеризуются высоким энергопотреблением и необходимостью применения дорогостоящего технологического оборудования, высоких давлений, плазмы, дугового разряда, а также высокотоксичных реактивов с многостадийной химической очисткой [2, 3].

Целью работы является исследование физико-механических свойств мелкозернистого бетона, модифицированного микро- и нанодисперсными добавками, полученными в результате механохимической активации отходов от производства облицовочных декоративных материалов из шунгитового камня Жагогинского месторождения (Карелия) III-ей разновидности с содержанием углерода 28-32 % и 51-67 % кварца.

Для приготовления мелкозернистого бетона (МЗБ) применялись следующие материалы: портландцемент марки ПЦ 500 Д0 (РУП «Белорусский цементный завод», г. Костюковичи), кварцевый песок с модулем крупности 1,7 (ООО «Агростройинвест», г. Брянск), поверхностно-активное вещество нафталин-формальдегидного

типа ПАВ НФ (ТУ 5870-002-58042865-03), вода брянского водозабора.

Шунгитовый углерод представляет собой аморфную форму углерода с графитоподобными слоями длиной 4-6 нм, которые сблокированы в пачки с количеством слоев от 3 до 8. Пачки создают глобулярные фуллереноподобные образования размером 10-20 нм с луковичной структурой [4].

Несмотря на отсутствие химических связей между порообразующими минералами шунгита Жагогинского месторождения (кварц – основной; кианит, альбит, микроклин, доломит, кальцит, гидрослюда, хлорит – примеси) и углеродом, они не разделяются при механическом измельчении и представляют собой две взаимопроницающие мозаичные структуры с контактной поверхностью между фазами около 20 м²/г. Зерна кварца длиннопризматической формы с ярко выраженными гранями являются своего рода дисперсными носителями углеродных частиц, которые в значительной мере покрывают поверхность SiO₂. Размер отдельных зерен составляет от долей до десятков микрометров.

Биполярная углерод-кремнеземистая структура шунгита обуславливает наличие у породы высоких значений по истираемости и ударной прочности, стойкости к агрессивным средам, адсорбционной активности, бактерицидных свойств, а также способности экранировать электромагнитные излучения и проводить электрический ток. Это предопределяет лучшие показатели строительно-эксплуатационных свойств шунгитосодержащих композиционных материалов [5].

В данной работе были проведены сравнительные исследования влияния на свойства бетонных смесей и бетона размеров частиц порошкообразных и суспензированных добавок, которые были получены путем помола в шаровой мельнице крошки фракции 3-10 мм, образу-

ющейся от производства облицовочных декоративных материалов из шунгитового камня, и путем диспергирования шунгитового наполнителя (ШН) в ультразвуковом механоактиваторе при частоте ультразвука 22 кГц. Гранулометрический анализ применяемых портландцемента и ШН определяли методом лазерной гранулометрии с помощью установки «MicroSizer 201». Размер частиц полученных после ультразвукового диспергирования (УЗД) суспензированных добавок устанавливали методом фотон-корреляционной спектроскопии с помощью многоуровневой системы 90Plus/Bi-MAS.MAS-OPTION.

Как видно из рис. 1, оптимальным временем помола шунгитовой крошки для получения ШН является 1 час, так как в этом случае график распределения частиц смещается в область более мелких размеров. Количественный грануло-

метрический анализ показал, что увеличение времени помола от 30 минут до 1 часа способствует снижению количества частиц фракций 600-13,4 мкм от 58,3 до 53,9 % и повышению содержания частиц фракций 3,30-0,2 мкм от 18 до 23 %. Количество частиц фракций 16,3-2,70 мкм не изменяется и составляет около 23 %.

Установлено, что для получения более тонкодисперсного наполнителя целесообразным является помол в течение 1 часа шунгитовой крошки в присутствии с ПАВ НФ. При этом снижается количество частиц фракций 600-13,4 мкм от 53,9 до 47,2 % и увеличивается содержание частиц размеров 16,3-2,70 мкм от 23,1 до 26,5 %, 3,30-0,2 мкм – от 23 до 26,3 %. Для сравнения в применяемом цементе содержание частиц фракций 600-13,4 мкм составляет 68,9 %, 16,3-2,70 мкм – 21,5 %, 3,30-0,2 мкм - 9,6 %.

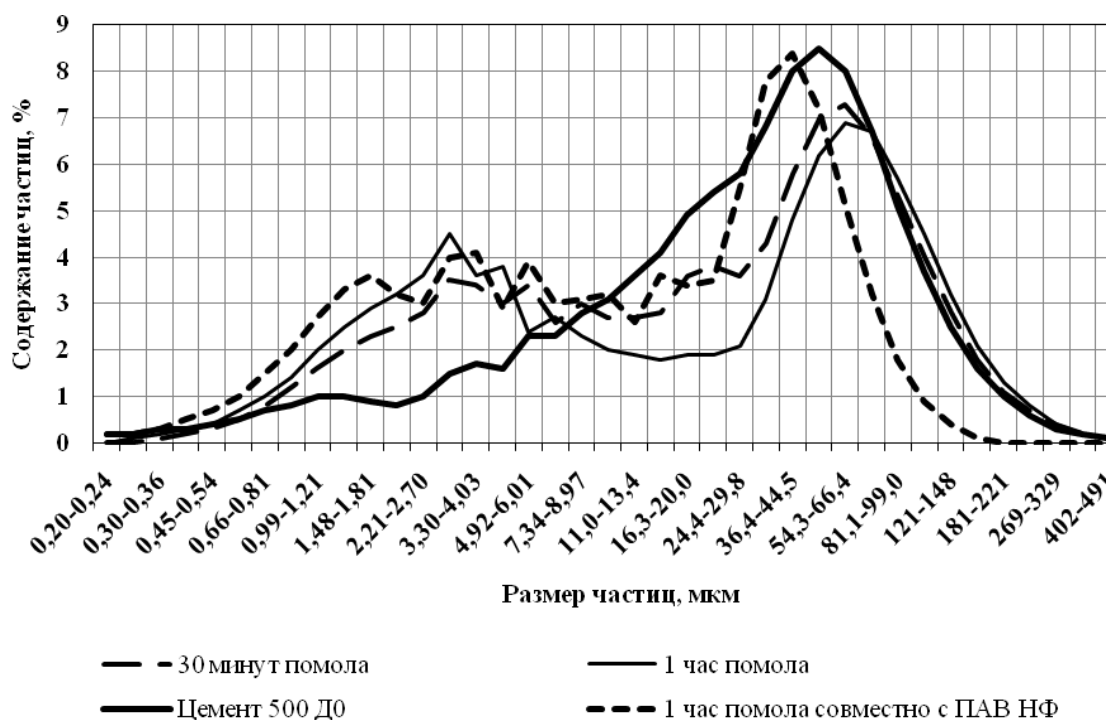


Рисунок 1. Гранулометрический состав МШ и портландцемента

Оптимальным временем ультразвукового диспергирования шунгитового наполнителя в воде без ПАВ НФ составляет 15 минут (рис. 2), что способствует получению суспензии с размером частиц от 201 до 5112 нм [6, 7]. При этом максимальное содержание частиц (65 %) ограничивается размером 3519 нм. Увеличение времени УЗД до 30 минут приводит к агрегации частиц и образованию более грубодисперсных суспензий с размерами частиц от 220,82 до 8767,95 нм. Полученные водные суспензии шунгита независимо от времени воздействия ультразвуком полидисперсны и неустойчивы: осажде-

ние агрегированных частиц наблюдается уже через 1-2 часа.

Наименьший размер частиц шунгита в воде и отсутствие их агрегации и осадения наблюдается при ультразвуковом диспергировании шунгитового наполнителя с ПАВ НФ. Ультразвуковое диспергирование таких частиц в течение 15 минут способствует получению суспензии с размером частиц от 62 до 716 нм [8]. При этом 38 % частиц имеет размер 182 нм, 11 % - 165 нм.

В результате эксперимента установлено, что УЗД шунгитового наполнителя способствует

высвобождению подвижных углеродных фуллереноподобных наноструктур, что также подтверждает исследования, представленные в работе [9]. Очищенная от углерода поверхность кремнезема под действием ультразвуковых волн подвергается эрозии и диспергированию, вслед-

ствие чего образуются более мелкие микро- и наноразмерные частицы. Использование анионоактивного ПАВ НФ препятствует агрегации углеродных наноструктур и образующихся микро- и наночастиц кремнезема.

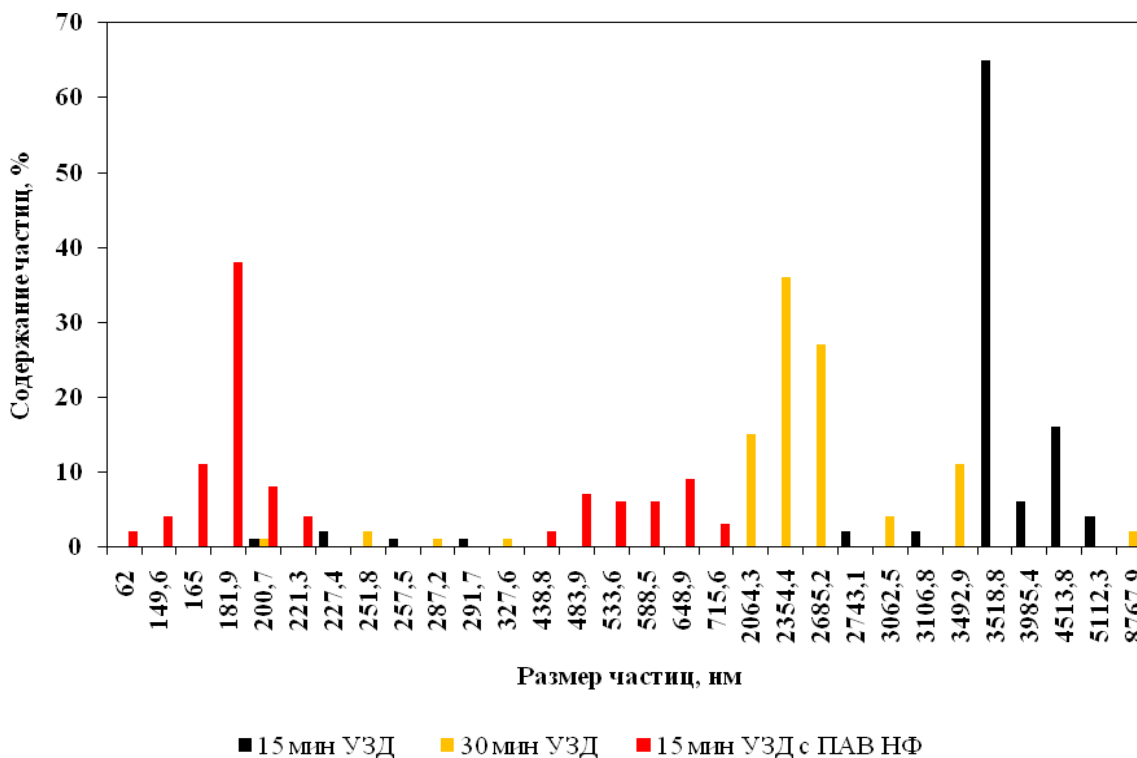


Рисунок 2. Гистограммы распределения частиц шунгита по размерам после ультразвукового диспергирования в воде при концентрации твердого вещества 1 г / 100 мл

Для изучения влияния разработанных микро- и нанодисперсных добавок на основе шунгита на физико-механические свойства мелкозернистого бетона изготавливали образцы размером 4×4×16 см из применяемых цемента и кварцевого песка состава 1:3, которые твердели в нормальных условиях.

С целью определения оптимального состава МЗБ, модифицированного добавкой шунгитового наполнителя с размером частиц 0,2-600 мкм,

использовали метод ортогонального центрального композиционного планирования эксперимента, при этом варьировали: содержание цемента ($X_1 = 300-500$ г), добавки ШН ($X_2 = 5-15$ %), водоцементное отношение ($X_3 = 0,37-0,43$). В результате были получены следующие уравнения регрессии, количественно характеризующие влияние добавки ШН на свойства бетонной смеси и прочностные характеристики МЗБ:

$$\begin{aligned} \text{подвижность} &= 101,47 + 1,8x_1 - 1,2x_2 + 1,8x_3 + 0,4x_1^2 + 1,6x_2^2 + 1,6x_3^2 - 0,13x_1x_2 + 0,13x_1x_3 - 0,13x_2x_3; \\ R_{\text{изг}}^{3\text{сут}} &= 0,99 + 1,21x_1 - 0,29x_2 + 0,57x_3 + 1,04x_1^2 + 0,62x_2^2 + 0,62x_3^2 + 0,04x_1x_2 + 0,34x_1x_3 - 0,22x_2x_3; \\ R_{\text{сж}}^{3\text{сут}} &= 2,75 + 6,36x_1 - 2,26x_2 + 2,62x_3 + 4,36x_1^2 + 3,34x_2^2 + 1,9x_3^2 - 1,08x_1x_2 + 2,13x_1x_3 + 0,13x_2x_3; \\ R_{\text{изг}}^{28\text{сут}} &= 1,31 + 1,71x_1 - 0,27x_2 + 0,44x_3 + 2,06x_1^2 + 1,25x_2^2 + 1,01x_3^2 + 0,41x_1x_2 - 0,004x_1x_3 - 0,09x_2x_3; \\ R_{\text{сж}}^{28\text{сут}} &= 5,75 + 10,64x_1 - 3,52x_2 + 3,11x_3 + 5,6x_1^2 + 7,04x_2^2 + 4,61x_3^2 - 2,2x_1x_2 + 2,6x_1x_3 + 1,7x_2x_3. \end{aligned}$$

Повышение количества добавки ШН от 5 до 15 % ведет к снижению прочности мелкозернистого бетона, что связано с разуплотняющим действием шунгитового наполнителя на бетонную смесь. Наибольшей прочностью мелкозернистый бетон обладает при максимальных

значениях цемента (500 г), В/Ц (0,43) и минимальном количестве добавки ШН (5 %). При этом предел прочности при изгибе и сжатии через 3 суток твердения МЗБ составляет 5,98 и 25,2 МПа, через 28 суток – 7,13 и 40,8 МПа соответственно.

Анализ полученных результатов (табл. 1) показывает, что использование добавки ШН с размером частиц от 62 до 716 нм в виде суспензии, вводимой в количестве 0,01 % в пересчете на сухое вещество от массы цемента вместе с водой затворения, значительно увеличивает прочность бетона как в ранние, так и поздние сроки твердения.

Максимальная прочность модифицированного МЗБ наблюдается при снижении подвижности бетонной смеси или сокращении расхода воды на 10 %. Кроме того, добавка ШН в виде суспензии способствует ускорению набора прочности мелкозернистого бетона в 1,9 раза через 1 сутки и в 2,8 раза через 3 суток твердения, а также снижению водопоглощения в 2-2,3 раза.

Таблица 1

Физико-механические свойства МЗБ, модифицированного добавкой ШН в виде суспензии

№ п/п	Содержание компонентов			Средняя плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии, МПа		
	ПЦ, г	В/Ц	суспензия ШН, %			1	3	28
Контрольный	500	0,43	-	1960	4,08	4,44	12,10	27,70
1	500	0,43	0,01	2242	2,05	7,56	25,70	45,50
2	500	0,39	0,01	2297	1,80	8,48	33,40	57,20

В результате проведенного качественного и количественного рентгенофазового анализа (рис. 3) по методу Ритвельда, установлено, что за счет взаимодействия Ca(OH)₂ с аморфизированным микро- и наноструктурным кремнеземом шунгита при гидратации цемента, в модифицированном бетоне по сравнению с контрольным МЗБ снижается интенсивность отра-

жения портландита (0,494; 0,263; 0,195; 0,169 нм) на 18 % и увеличивается количество гидросиликатов типа CSH (1,21; 0,427; 0,301; 0,282 нм) на 27 %. При этом фуллереноподобные шунгитовые наноструктуры скорее всего выполняют роль центров кристаллизации новообразований при твердении цементного камня.

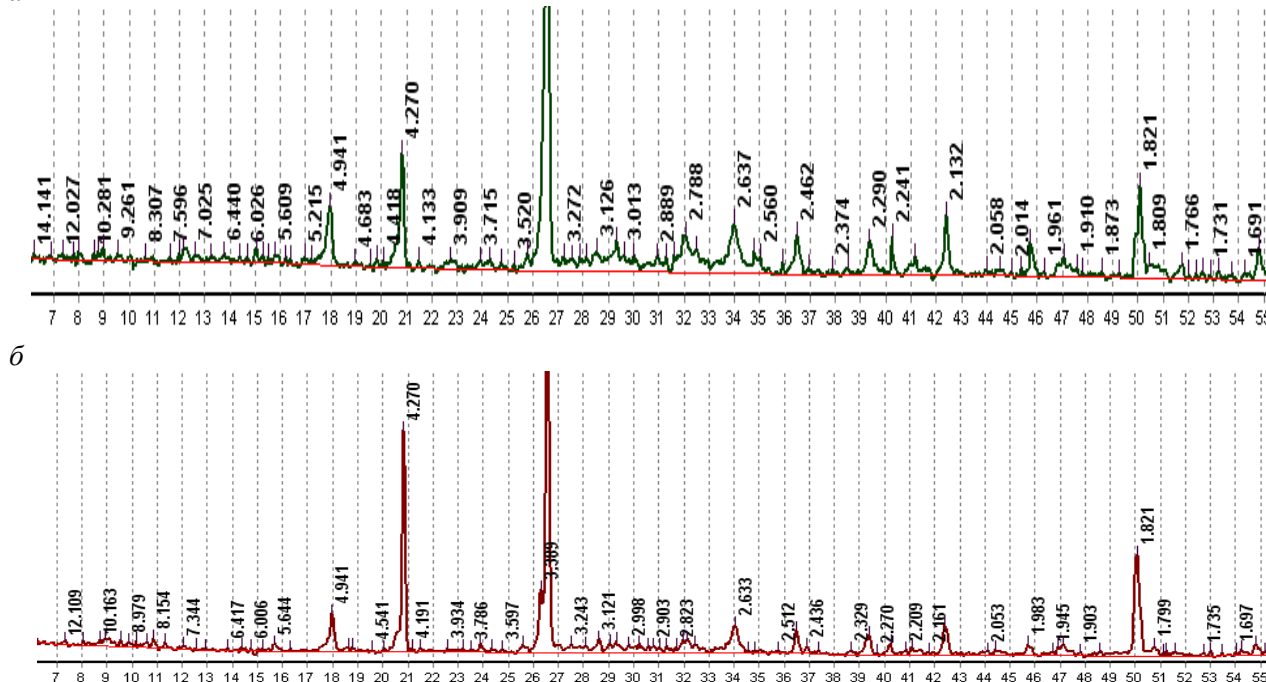


Рисунок 3. Рентгенограммы:
а - контрольного образца, б - образца с жидкой добавкой ШН

Исследования пористости образцов мелкозернистого бетона с разработанными углерод-кремнеземистыми добавками с помощью порозиметра AutoPore IV 9500 показали, что применение порошкообразной добавки ШН с

размером частиц 0,2-600 мкм ведет к снижению содержания капиллярных пор радиусом 0,1-1 мкм на 16,8 %, переходных пор радиусом 0,01-0,1 мкм на 5,8 % и увеличению количества гелевых пор радиусом 0,001-0,01 мкм на 3,4 % (рис. 4).

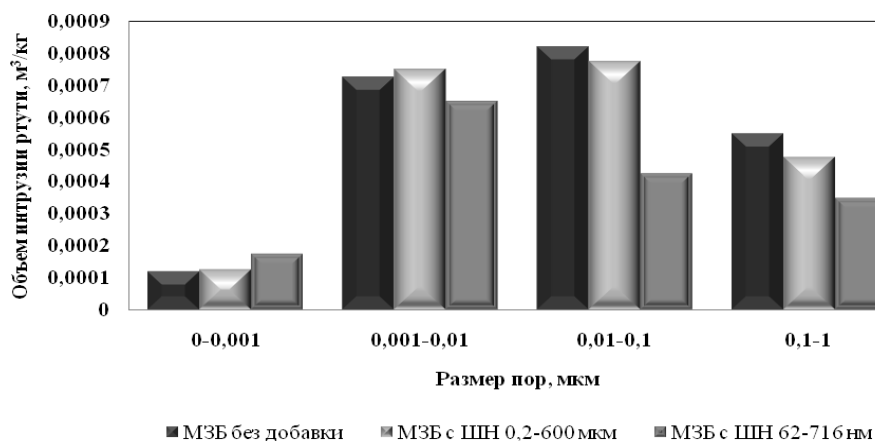


Рисунок 4. Интегральная пористость контрольного и модифицированного МЗБ

Установлено, что количество гелевых пор радиусом до 0,001 мкм значительно возрастает на 45,8 % при введении добавки ШН с размером частиц от 62 до 716 нм в виде суспензии, что свидетельствует о присутствии в структуре цементного камня высокодисперсных новообразований преимущественно низкоосновных гидросиликатов кальция. При этом содержание микропор, переходных и капиллярных пор снижается на 47 %, что предопределяет улучшение физико-механических свойств модифицированного МЗБ.

Таким образом, применение разработанных микро- и нанодисперсных добавок на основе отходов от производства облицовочных декоративных материалов из шунгитового камня Жакогинского месторождения способствует ускорению твердения бетонной смеси, уменьшению переходной и капиллярной пористости, повышению плотности и прочности в 1,5-2 раза, а также снижению водопоглощения более чем в 2 раза.

Кроме того, применение суспензированной добавки ШН с размером частиц от 62 до 716 нм в виде суспензии в качестве ускорителя твердения бетонных смесей позволит повысить производительность заводов товарного и сборного железобетона, увеличить оборачиваемость форм, экономить цемент, снизить расход энергии при пропаривании изделий и конструкций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сахаров, Г.П. О краткосрочной перспективе нанотехнологий в производстве строительных материалов и изделий [Текст] / Г.П. Сахаров // Технологии бетонов.- 2009.- № 5.- С. 13-15.

2. Рожкова, Н.Н. Технологии для многоуровневой активации наноглерода шунгитовых пород [Текст] / Н.Н. Рожкова // Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения Северо-Запада России: материалы Всерос. конф.-

Петрозаводск: Институт геолог. КарНЦ РАН.- 2007.- С. 335-339.

3. Лукутцова, Н.П. Наномодифицирующие добавки в бетон [Текст] / Н.П. Лукутцова // Строит.материалы. Наука.- 2010.- № 9.- С. 101-104.

4. Калинин, Ю.К. Структура углерода шунгитов и возможности существования в нем фуллеренов [Текст] / Ю.К. Калинин // Химия твердого топлива.- 2002.- № 1.- С. 20-28.

5. Соколов, В.А. Шунгиты – новое углеродистое сырье [Текст] / В.А. Соколов, Ю.К. Калинин, Е.Ф. Дюккиев - Петрозаводск: Карел. науч. центр, 1984.-184 с.

6. Lukutsova, N. Application of nanodispersed schungite as functional concrete admixture [Текст] / N. Lukutsova, A. Pykin // SITA journal Israil.- 2010.- Vol. 12.- № 3.- P. 40-43.

7. Пыкин, А.А. Влияние ультразвукового диспергирования шунгитового наполнителя на прочность мелкозернистого бетона [Текст] / А.А. Пыкин, Н.П. Лукутцова // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 67-й Всерос. науч.-техн. конф.- Самара: СГАСУ, 2010.- С. 278-280.

8. Пыкин, А.А. Роль стабилизаторов при получении нанодисперсного шунгита как эффективного модификатора бетонов [Текст] / А.А. Пыкин, Н.П. Лукутцова // Проблемы инновац. биосф.-совместимого соц.-эконом. развития в строит., жилищно-коммунал. и дорожн. комплексах: материалы 2-й Междунар. науч.-практ. конф.- Брянск: БГИТА, 2010.- С. 232-238.

9. Получение устойчивых водных дисперсий нанокластеров шунгитового углерода [Текст] / Н.Н. Рожкова и др. // Минералогия, петрология и минерагения докембрийских комплексов Карелии: материалы науч. сессии.- Петрозаводск: Институт геолог. КарНЦ РАН, 2007.- С. 89-93.

