

DOI: 10.12737/22441

Булгаков Б.И., канд. техн. наук, доц.,
Танг Ван Лам, аспирант,
Александрова О.В., канд. техн. наук, доц.
Национальный исследовательский Московский государственный
строительный университет»

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ САЖИ НА ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В РАННЕМ ВОЗРАСТЕ

fakultetst@mail.ru

Большинство современных цементов содержат различные добавки, улучшающие свойства как самих вяжущих веществ, так и бетонных смесей и бетонов на их основе. Одной из основных целей их использования является стремление ускорить процессы структурообразования и, тем самым, повысить прочность цементного камня в раннем возрасте (в возрасте 1, 3 и 7 суток), что несомненно является важным и для строителей, и для производителей сборного железобетона, поскольку позволяет сократить сроки достижения его распалубочной и отпусковой прочности.

В результате проведённых экспериментальных исследований было установлено, что введение в цементное тесто в качестве модифицирующей добавки небольшого количества тонкодисперсной газовой сажи (до 0,01 % от массы цемента) позволяет увеличить прочность цементного камня на сжатие в раннем возрасте на 18 ÷ 79 %. При этом, оптимальной является добавка 0,006 % масс. сажи.

Ключевые слова: цементный камень, наноразмерные частицы, прочность в раннем возрасте, тонкодисперсные добавки, газовая сажа, удельная поверхность.

Введение. Проблема повышения прочности и долговечности портландцементного камня не нова, но по-прежнему весьма актуальна [1–3]. Проведение мероприятий с целью повышения прочности цемента возможно как на стадии его производства, так и в ходе его применения.

Одним из широко используемых в настоящее время приёмов для достижения этой цели является применение различных добавок, влияющих на процессы измельчения клинкера, а также на гидратацию и твердение цемента. Для этого обычно используют такие тонкодисперсные минеральные добавки, как тонкоизмельчённый доменный шлак, зола-уноса, зола рисовой шелухи, микрокремнезём, метакаолин и др. Эти добавки не растворяются в воде и являются частью тонкой составляющей твёрдой фазы цементного камня и бетона [4–6].

Минеральные добавки делятся на химически активные и инертные. Активные добавки, состоящие в основном из аморфного SiO₂, при нормальной температуре во влажной среде способны взаимодействовать со свободным гидроксидом кальция с образованием малорастворимых низкоосновных гидросиликатов кальция или обладают способностью к самостоятельному твердению, особенно при активирующем действии Са(ОН)₂. Поэтому, их используют для управления процессами структурообразования цементного камня и твердеющего бетона [7–12].

Введение тонкодисперсных добавок-наполнителей минерального и органического происхождения позволяет уплотнить структуру цементного камня, а, следовательно, и самого бетона за счёт значительного снижения пористости, повысить его прочность, непроницаемость и морозостойкость, а также уменьшить усадку. Кроме того, они позволяют экономить клинкер и увеличивают водоудерживающую способность бетонных смесей, препятствуя их расслоению, при совместном использовании с супер- и гиперпластификаторами [13,14].

Были проведены экспериментальные исследования влияния добавления газовой сажи, представляющей собой инертную минеральную добавку, не обладающую пуццолановой или гидравлической активностью, на прочность цементного камня в раннем возрасте.

Методология. Прочность на сжатие цементно-песчаного раствора в возрасте 1, 3 и 7 суток определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 30744-2001.

С целью изучения влияния наноразмерных частиц сажи на прочность цементного камня в раннем возрасте использовали термогравиметрический и электронно-микроскопический анализ.

Основная часть. В исследованиях была использована газовая сажа китайского производства (рис. 1) со следующими характеристиками:



Рис. 1. Газовая сажа

- цвет - черный;
- размер частиц -28 - 36 нм;
- удельная поверхность сажевых частиц -800-815 м²/г;
- плотность при 20 °С -1,7 - 1,9 г/см³;
- растворимость в воде - не растворяется;
- значение рН водной суспензии (50 г/л) при 20°С > 7.

Перед введением в цементное тесто сажу диспергировали в воде с помощью лабораторного смесителя.

В качестве вяжущего вещества был использован портландцемент класса ЦЕМ II 42,5Н

производства завода «Хоанг Тхач» (СРВ). Основные характеристики клинкера и портландцемента на его основе приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав клинкера ЦЕМ II 42,5 Н

Содержание оксидов, % масс.						
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	п.п.п
63,23	22,27	5,37	4,12	2,4	1,626	0,984

Таблица 2

Минералогический состав портландцемента

Содержание минералов, % масс.				
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Прочие
58,3	21,4	5,7	11,4	3,2

В качестве мелкого заполнителя был использован песок реки Ло (СРВ) с модулем крупности 3,0.

Объем используемой добавки сажи изменялся в диапазоне от 0 % (у контрольных образцов) до 0,01% от массы цемента. Определяли нормальную плотность цементного теста, сроки схватывания и прочность на сжатие образцов в возрасте 1, 3 и 7 суток, изготовленных из цементно-песчаного раствора при соотношениях Ц : П = 1 : 3 и В/Ц = 0,5. Из такого цементно-

песчаного раствора изготавливали 3 балочки размером 40×40×160 мм, которые после твердения в нормальных условиях испытывали на изгиб, а затем их половинки – на сжатие.

Полученные результаты испытаний (табл. 3) анализировали с помощью методов термогравиметрического и электронно-микроскопического анализа на экспериментальных образцах, содержащих цемент и добавку сажи в оптимальном количестве 0,006% масс.

Таблица 3

Результаты испытаний цементного теста и цементно-песчаных растворов, содержащих добавку сажи

№ п/п	Количество сажи, % масс.	Нормальная плотность цементного теста, % масс.	Сроки схватывания, мин.		Прочность на сжатие, МПа		
			начало	конец	1 сут.	3 сут.	7 сут.
0	0	27	140	235	7,2	18,2	32,9
1	0,002	27,2	140	235	10,1	21,4	40,1
2	0,004	27	142	230	9,6	22,7	39,1
3	0,006	27	142	230	12,9	24,5	42,7
4	0,008	27,4	142	230	9,5	21,4	40,4
5	0,010	27,4	142	230	10,6	24,3	38,9

Из приведённых в табл. 3 экспериментальных результатов следует, что:

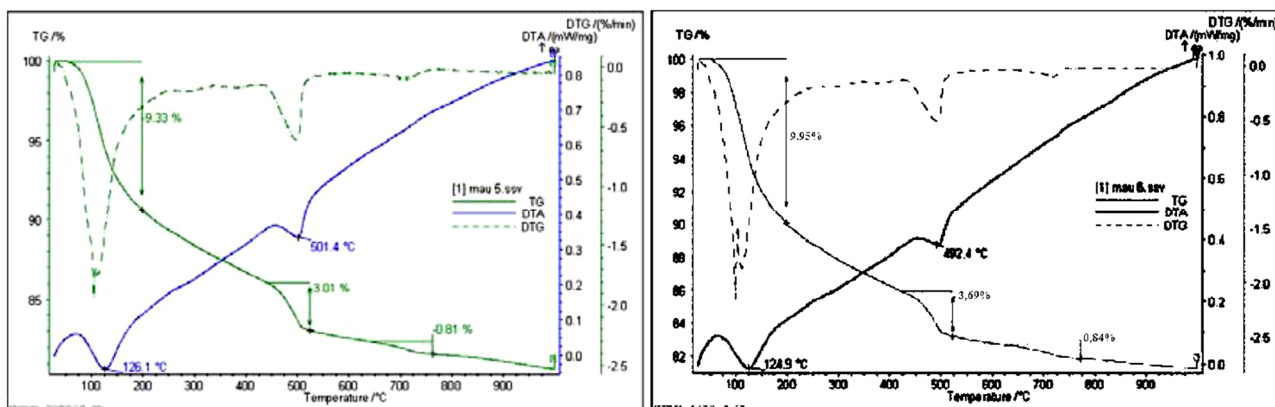
- нормальная плотность цементного теста и сроки схватывания портландцемента почти не зависят от добавления сажи;

- прочность на сжатие цементно-песчаных образцов, держащих сажу, выше по сравнению с прочностью контрольных образцов без сажи в возрасте 1, 3, и 7 суток. Причём, наибольшее увеличение прочности (на 79 %) наблюдается у образцов с 0,006 % масс. сажи в возрасте 1 суток, а с повышением возраста твердения до 7 суток прирост прочности уменьшается до 18 ÷ 30 %.

Увеличение прочности на сжатие образцов, наполненных сажей, по сравнению с контрольными образцами объясняется тем, что наноразмерные сажевые частицы, обладающие очень большой удельной поверхностью и не вступающие в химическое взаимодействие с минералами клинкера и продуктами их гидратации, выполня-

ют функцию центров кристаллизации (гетерогенной нуклеации) для гидратных новообразований при твердении цемента. Кроме того, при введении в большем количестве, чем доли процента частицы сажи из-за их ультрадисперсности (их размер примерно в 100 раз меньше, чем у клинкерных частиц) могут заполнять пустоты между зёрнами цемента, способствуя, тем самым, уплотнению структуры цементного камня, что приводит к повышению его непроницаемости и прочности, в том числе в раннем возрасте [15–17].

Результаты термогравиметрического анализа цементных образцов в возрасте 1 суток твердения представлены на рис. 2.



а) Контрольный образец (без сажи)

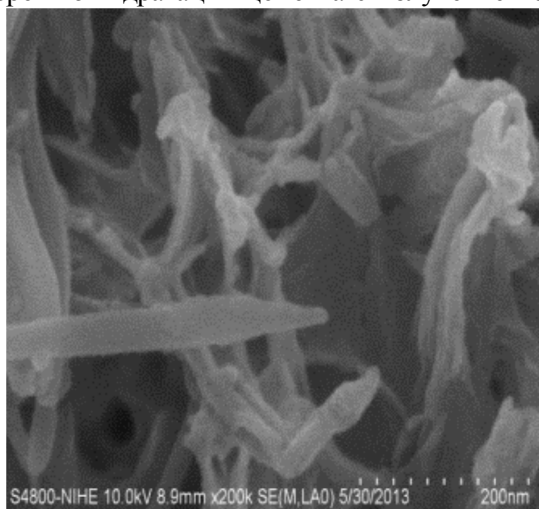
б) Образец, содержащий 0,006% масс. сажи

Рис. 2. Результаты термогравиметрического анализа цементных образцов в возрасте 1 суток

Результаты термогравиметрического анализа цементных образцов в возрасте 1 суток твердения показали, что в образцах, содержащих сажу (рис. 2б), общая потеря массы при нагреве (14,48 %) больше, чем у контрольных образцов без сажи (13,15 %) (рис. 2а). Это свидетельствует о том, что наноразмерные частицы сажи способствуют ускорению гидратации цемента с получением эт-

рингита, портландита, моногидроалюмината кальция, гидросиликатов кальция с общей формулой CSH (В) и других гидратных новообразований, теряющих химически связанную воду при нагревании.

Эти результаты полностью согласуются с результатами, полученными с помощью метода электронно-микроскопического анализа (рис. 3).



а)



б)

Рис. 3. Структура цементного камня в возрасте 1 суток: а) контрольный образец (без сажи); б) образец, содержащий 0,006% масс. сажи (увеличение x200000)

На рис. 3б видна более плотная структура цементного камня у образца, содержащий 0,006 % масс. газовой сажи, по сравнению с контрольным ненаполненным образцом (рис. 3а). Помимо эффекта уплотнения структуры цементного камня

наноразмерные частицы сажи также способствуют повышению подвижности цементного теста, играя роль своеобразных «подшипников скольжения» (рис. 4) между зёрнами цемента [6, 15, 16].

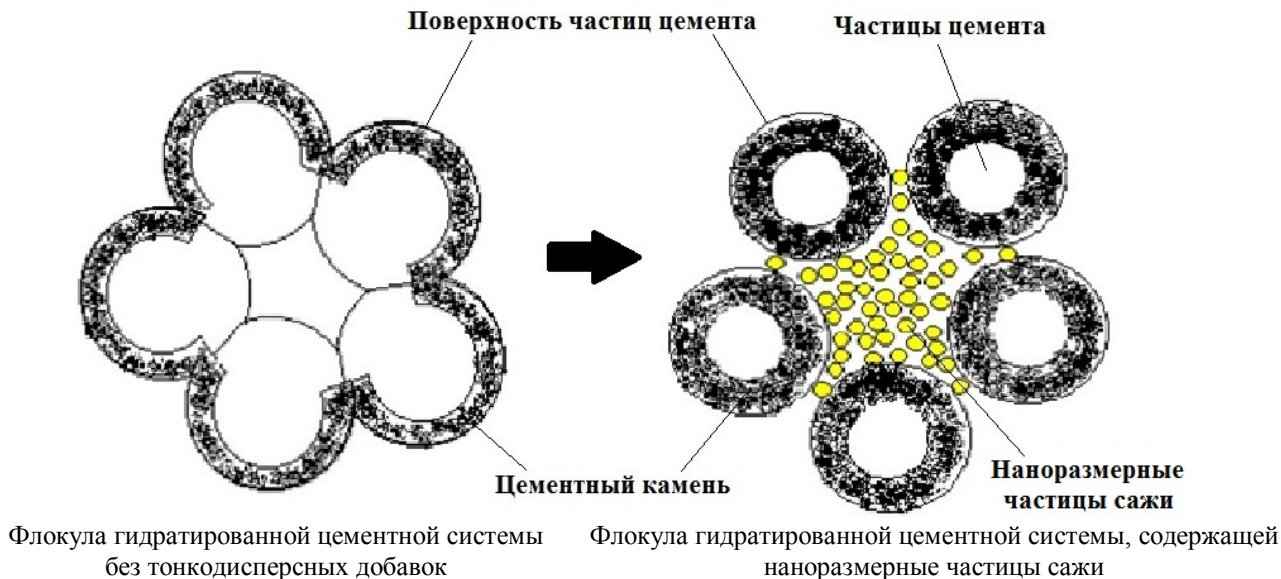


Рис. 4. Повышение подвижности цементного теста путём введения в него наноразмерных сажевых частиц

Выводы. На основе полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Наноразмерные частицы сажи способствуют ускорению процесса гидратации цемента, в результате чего повышается прочность цементного камня в раннем возрасте.

2. Прочность на сжатие цементно-песчаных образцов, содержащих газовую сажу в количествах от 0,002 до 0,01 % от массы цемента в раннем возрасте, на 18 – 79 % выше, чем у контрольных образцов без её добавки. При этом, оптимальной является добавка 0,006 % масс. сажи.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Nguyễn Thị Hoàn. Khảo sát vai trò của hạt nano Carbon tới một số tính chất của xi măng Pooclăng, Đồ án tốt nghiệp, Đại học Bách khoa Hà Nội, 2013, Tr 89. [Нгуен Тхи Хоан. Влияние наноразмерных частиц углерода на свойства портландцемента. Ханойский политехнический университет. 2013, 89 с.]

2. Nguyễn Quang Tùng. Khảo sát khả năng sử dụng phụ gia để tăng cường độ tuổi sớm cho đá xi măng Pooclăng hỗn hợp, Đồ án tốt nghiệp, Đại học Bách khoa Hà Nội, 2013, Tr 91. [Нгуен Куанг Тунг. Возможность применения минеральных добавок для повышения прочности портландцементного камня в раннем возрасте. Ханойский политехнический университет. 2013, 91 с.]

3. Vũ Đức Trung, Đào Văn Anh. Khảo sát ảnh hưởng của đá vôi mịn, muội carbon, DEG và TEA tới một số tính chất của xi măng Quang Sơn, Đồ án tốt nghiệp, Đại học Bách Khoa Hà Nội, 2012, Tr 87. [Ву Дук Чунг, Ван Ань Дао. Исследование влияния добавления известняка и углеродной сажи на свойства цемента «Куанг Сон» с помощью метода дифференциального термического анализа (DEG и TEA). Ханойский политехнический университет. 2012, 87 с.]

4. Баженов Ю.М. Современная технология бетона // Совместный международный научный симпозиум «Научные достижения в исследованиях о новых современных строительных материалах». Ханой. 2006. С. 12-18.

5. Баженов Ю.М., Нгуен Динь Чинь, Нгуен Тхе Винь. Высокопрочные бетоны с комплексным применением золы рисовой шелухи, золы-уноса и суперпластификаторов // Вестник МГСУ. 2012. №1. С. 77-82.

6. Phạm Hữu Hạnh. Bê tông cường độ cao- Bê tông chất lượng cao. Trường Đại học Xây dựng- Hà Nội. 2009, tr.80. [Фам Хью Хань. Высокопрочные и высококачественные бетоны // Строительный университет. Ханой. 2009, 80 с.]

7. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны // М.: Изд. АСВ. 2006, 370 с.

8. Баженов Ю.М. Использование наносистем в строительном материаловедении // Вопросы применения нанотехнологий в строи-

тельстве: Сб. докладов участников круглого стола. М.: МГСУ. 2009. С. 4–8.

9. Алексахин С.В., Булгаков Б.И. Мелкозернистый бетон для гидротехнического строительства, модифицированный комплексной органоминеральной добавкой // Вестник МГСУ. 2013. № 8. С. 97–103.

10. Лесовик В.С., Кучеров Д.Е. Классификация активных минеральных добавок для композиционных вяжущих с учетом генезиса // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2012. № 3. С. 10–14.

11. Трунов П.В. Композиционные вяжущие с использованием вулканогенно-осадочных пород Камчатки и мелкозернистые бетоны на их основе // Дис... д.т.н., Белгород. 2014, 161 с.

12. Данилин Л.Д., Дрожжин В.С., Куваев М.Д., Куликов С.А., Максимова Н.В., Малинов В.И., Пикулин И.В., Редюшев С.А., Ховрин А.Н. Полые микросферы из зол-уноса - многофункциональный наполнитель композиционных материалов // Цемент и его применение. 2012. №4. С. 100–105.

13. Баженов Ю.М. Технология бетона // Изд., АСВ. М., 2011, 524 с.

14. Воронин В.В. Эффективные добавки

для вяжущих веществ и бетонов // Совместный международный научный симпозиум «Научные достижения в исследованиях о новых современных строительных материалах». Ханой. 2006. С. 98–105.

15. Bùi Danh Đại. Phụ gia khoáng hoạt tính cao cho bê tông chất lượng cao. Trường Đại học Xây Dựng - Hà Nội. 2010, tr.70. [Буй Дань Дай. Высокоактивные минеральные добавки для получения высококачественного бетона // Строительный университет. Ханой. 2010, 70 с.]

16. Wanga A., Zhangb C., Suna W. Fly ash effects II. The active effect of fly ash // Cement and Concrete Research. 2004. Vol. 34. P. 2057–2060.

17. Tạ Ngọc Dũng, Nguyễn Văn Hoàn, Trần Tử Hùng, Nguyễn Thị Hoàn. Phụ gia siêu mịn cải thiện cường độ sớm của đá xi măng. Hội nghị Khoa học kỷ niệm 50 năm Viện KHCN Xây dựng, Hà Nội, 11-2013, Tr. 95-99. [Та Нгок Зунг, Нгуен Ван Хоан, Тран Хунг Ту, Нгуен Тхи Хоан. Сверхтонкие добавки, повышающие прочность цементного камня в раннем возрасте. Пятидесятая научная конференция Института науки и технологии строительства. Ханой, 11-2013, С. 95–99].

Bulgakov B.I., Tang Van Lam, Alexandrova O.V.

EFFECT OF NANO-SIZED CARBON-BLACK PARTICLES ON THE STRENGTH OF CEMENT PASTE AT EARLY AGE

Most modern cements contain various additives which improve the properties of both the binders and concrete mixes and concrete.

One of the main purposes of their use is the tendency to accelerate the processes of formation of structure and, thereby, increase the cement stone strength at an early age (the age of 1, 3 and 7 days), it is undoubtedly important for builders and manufacturers of precast concrete, as thus reducing time to achieve its demoulding and handling strength.

As a result of experimental studies found that Portland cement modification is very small amount of fine carbon-black (up to 0.01 % by weight of cement) of the cement stone can increase the compressive strength at an early age by 18 ÷ 79 %. In this case, the optimal additive is 0.006 mass% of carbon black.

Key words: cement stone, nano-sized particles, strength at an early age, fine supplements, carbon-black, specific surface area.

Булгаков Борис Игоревич, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Технологии вяжущих веществ и бетонов».

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет.

Адрес: Россия, 129337, г. Москва, ул. Ярославское шоссе, д. 26.

E-mail: fakultetst@mail.ru

Танг Ван Лам, аспирант кафедры «Технологии вяжущих веществ и бетонов».

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет.

Адрес: Россия, 129337, г. Москва, ул. Ярославское шоссе, д. 26.

E-mail: lamvantang@gmail.com

Александрова Ольга Владимировна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Технологии вяжущих веществ и бетонов».

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет.

Адрес: Россия, 129337, г. Москва, ул. Ярославское шоссе, д. 26.

E-mail: aleks_olvl@mail.ru