

О. Ю. МАРКО, Э. И. БАТЯНОВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ «УКД-1», СОДЕРЖАЩЕЙ УГЛЕРОДНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ, НА СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА

В материале статьи изложены результаты исследований влияния отечественной комплексной химической добавки, содержащей структурированный углеродный наноматериал и характеризующейся совмещенным (ускоряющим твердение и пластифицирующим) эффектом, на свойства цемента и цементного камня.

Введение

Развитие в последние годы технологии получения ультрадисперсных наноматериалов и, в частности, углеродных наноматериалов (УНМ) в Беларуси [1 – 3], понижение стоимости их производства поставило на повестку дня необходимость перехода от изучения их свойств к практическому применению [4 – 9]. Особенностью влияния УНМ на «цементные системы» является их эффективность при малых дозировках, соответствующих 0,0005...0,05 % от массы цемента. Решая проблему введения в бетон малых количеств твердофазного порошкообразного вещества установили, что одним из наиболее рациональных вариантов является предварительное совмещение их с иными твердофазными химически активными веществами – добавками в бетон, поверхность частиц которых «заряжена» отрицательно и способна адсорбционно удерживать вещество УНМ. В таком случае, при контакте с водой обеспечивается равномерное распределение его в объеме жидкости и приготавливаемого бетона. Введенное таким образом в бетон вещество УНМ будет дополнять эффективность добавки собственно проявляемым эффектом роста прочности цементного камня и бетона [6, 8, 9]. В итоге была разработана, прошла установленную процедуру утверждения и в Беларуси освоен выпуск добавки для цементных бетонов и растворов с комплексным пластифицирующим и ускоряющим твердение эффектом – «УКД-1», содержащей в своем составе отечественный структурированный углеродный наноматериал. Следует отметить, что несмотря на значительную насыщенность современного рынка Беларуси химическими добавками для бетона, их совершенствование с позиций снижения трудовых, энергетических затрат в строительной отрасли и повышения качественных характеристик бетона, представляет собой актуальную и не теряющую со временем практической значимости задачу. Этой цели соответствует исследуемая добавка и проявляемая ей эффективность при твердении цемента, отраженная в материале настоящей статьи. С учетом того, что добавка «УКД-1» – это трехкомпонентное вещество, в исследованиях ставилась задача как оценки роли отдельных составляющих, так и влияния рационального сочетания их на свойства вяжущего, включая структурно – морфологические изменения в продуктах гидратации портландцемента.

1. Кинетика роста прочности цементного камня

Оценке кинетики роста прочности цементного камня предшествовали исследования процесса схватывания цементного теста под влиянием составляющих и комплексной добавки «УКД-1». Явление схватывания – процесс формирования и становления коагуляционной структуры цементного теста, переходит в процесс твердения, который характеризуется постепенным образованием структуры кристаллогидратных новообразований из гидросиликатов, алюминатов и ферритов клинкерных минералов портландцемента. Следовало установить степень влияния на эти процессы добавки «УКД-1»,

включающей ускоряющий твердение цементного бетона и пластифицирующий компоненты в сочетании с ультрадисперсным твердофазным углеродным наноматериалом, т.к. для практической работы с бетоном необходимо знать период времени предшествующий схватыванию (когда бетонная смесь на портландцементе достаточно устойчиво сохраняет формовочные свойства) и называемый индукционным.

По результатам экспериментов очевидно, что комплексная пластифицирующе – ускоряющая твердение добавка оказывает неоднозначное влияние на сроки схватывания цемента. Так, при неизменном количестве воды затворения в пластифицированном тесте начало и конец схватывания цемента несколько отодвигается во времени с ростом содержания компонента – суперпластификатора (СП) в комплексной добавке. При этом сроки схватывания цемента с комплексной добавкой во всех случаях меньше, чем с монодобавкой СП, но больше, чем с монодобавкой укорителя твердения (сульфата натрия или СН; в настоящей статье эти данные не приводятся). Снижение количества воды затворения до получения цементного теста нормальной густоты сопровождается сокращением срока начала схватывания примерно на (15...25) %, относительно цемента без добавок. При этом абсолютная величина сроков начала схватывания цементов 1 и 2 групп эффективности с комплексной добавкой $1^{30}...2^{30}$ (час, мин) на исследованных цементах удовлетворяет нормативным требованиям (не менее 45 мин). Добавка «УКД-1» производственного состава практически не изменяет срока начала схватывания цементного теста без корректировки воды затворения и на 15...20 % сокращает время схватывания при уменьшении количества воды затворения (в экспериментах на ~ 20 %) и сохранением постоянной консистенции цементного теста (на уровне нормальной густоты). Данное обстоятельство следует учитывать при работе с «УКД-1», в частности, введением соответствующего поправочного коэффициента при оценке изменений подвижности приготавливаемой бетонной смеси.

Исследования возможных структурно – морфологических изменений в продуктах гидратации цемента под влиянием вещества добавки «УКД-1» выполнили на пробах (12 шт.) цементного камня, полученных измельчением его до порошкообразного состояния после испытаний образцов (20x20x20 мм) на прочность (сжатие). В таблице 1 приведены данные (дозировка добавок – в % от массы цемента (МЦ)) этих испытаний (каждое значение – среднее не менее 6-ти образцов), из которых очевидна эффективность исследуемой добавки, отраженная в росте его прочности на сжатие в 28 сут. на (15...40) %. Одновременно подтверждается взаимосвязь и взаимозависимость становления коагуляционной структуры цементного теста (схватывание) с формированием и упрочнением кристаллогидратной структуры (твердение) цементного камня.

Таблица 1 – Относительная прочность (%) образцов цементного камня

№ состава	Расходы, г (% от МЦ)				K _{нг}	ΔВ, г	Условия твердения		Прочность в % от R ^н ₂₈ в возрасте, сут:			
	В	Ц	СН	СП			НВУ	в воде	1	3	7	28
1	102	400	–	–	0,255	–	+	–	50	81	92	100
2	102	400	1,0%	–	0,255	–	+	–	67	92	102	110
3	102	400	0,5%	–	0,255	–	+	–	66	90	97	107
4	80	400	–	0,5%	0,2	22	+	–	30	73	94	102
5	90	400	0,5%	0,5%	0,225	12	+	–	58	86	101	105
6*	102	400	–	–	0,255	–	+	–	52	87	93	101
7*	102	400	1,0%	–	0,255	–	+	–	67	89	99	104
8*	102	400	0,5%	–	0,255	–	+	–	66	86	99	103
9*	80	400	–	0,5%	0,2	22	+	–	35	78	94	101
10*	90	400	0,5%	0,5%	0,225	12	+	–	59	89	101	105
11*	102	400	–	–	0,255	–	–	+	57	88	94	103
12*	102	400	1,0%	–	0,255	–	–	+	68	89	101	109
13*	102	400	0,5%	–	0,255	–	–	+	67	88	100	105
14*	80	400	–	0,5%	0,2	22	–	+	37	80	95	107
15*	90	400	0,5%	0,5%	0,225	12	–	+	60	89	101	107
16	90	400	1%УКД – 1		0,225	12	–	+	14	89	113	120
17	90	400	1%УКД – 1		0,225	12	–	+	27	108	127	145

Примечания: *с нагревом за 1,5 часа до температуры 50°C и остыванием в бачке (~22 ч); № 16 – после хранения «УКД – 1» в течение года в помещении, № 17 – 45...60 сут. после изготовления

Так, замедление схватывания цементного теста добавкой «СП» сопровождается снижением темпа роста прочности цементного камня, даже не смотря на уменьшение водоцементного отношения (количества воды затворения). С учетом повышения при этом плотности и непроницаемости цементного камня (основы долговечности бетона) очевидно, что наибольший совокупный эффект следует ожидать от комплексной добавки, в частности, такой как «УКД-1». Очевидно, что кратковременный разогрев цементного камня до температуры менее 50°C не оказывает существенного влияния на прочность в проектный (28 суток) возраста, одновременно повышая её в первые трое суток последующего твердения в нормально – влажных условиях (НВУ) и в воде. Это существенно, т.к. одним из условий эффективности малоэнергоемкой технологии монолитного бетона является повышение темпа роста его прочности в начальный период для ускорения оборота опалубки и повышения темпов строительства при обеспечении требуемой проектной прочности бетона возводимых (устанавливаемых) конструкций.

2. Структурно – морфологические изменения в цементном камне по данным рентгенофазового анализа

Результаты исследований проб затвердевшего цементного камня, полученного без введения добавок, содержащего ускоритель твердения (СН), комплексную добавку (СН+СП) и «УКД-1» (СН+СП+УНМ) свидетельствуют о том, что все пробы цементов имеют идентичный «фазовый» минералогический состав.

Запись дифрактограмм проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН – 7 при $\text{Cu } \alpha$ – излучении, напряжение на трубке 30 кV, ток 15мА. На дифрактограммах всех проб имеются дифракционные отражения в рентгеновских спектрах, принадлежащие следующим фазам:

- алита (C_3S) с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,304; 0,299; 0,277; 0,274; 0,261; 0,232; 0,218 \dots \text{нм}$;
- белиту ($\beta - \text{C}_2\text{S}$) с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,305; 0,287; 0,281; 0,279; 0,274; 0,271; 0,260; 0,232 \dots \text{нм}$;
- трехкальциевому алюминату (C_3A) с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,305; 0,299; 0,278; 0,270; 0,220; 0,204 \dots \text{нм}$;
- четырехкальциевому алюмоферриту (C_4AF) с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,723; 0,270; 0,265; 0,217; 0,204 \dots \text{нм}$;
- портландиту ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,493; 0,311; 0,263 \dots \text{нм}$;
- этtringиту ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,973; 0,561; 0,388 \dots \text{нм}$.

Кроме вышеперечисленных минералов в пробах содержатся минералы:

- гиллебрандит (C_2SH) ($d/n = 0,490; 0,313; 0,293 \dots \text{нм}$),
- риверсайдит $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_3$ ($d/n = 0,306; 0,298; 0,279 \dots \text{нм}$),
- гиролит $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$ ($d/n = 0,96; 0,468; 0,336 \dots \text{нм}$),
- в пробах №№ 6 и 11 (исходный цемент) – гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d/n = 0,756; 0,305; 0,286 \dots \text{нм}$),
- в пробах №№ 5, 8 и 10 (пробы с 1% Na_2SO_4 и комплексом «СН + СП»),
- полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($d/n = 0,598; 0,298; 0,278 \dots \text{нм}$).

На основании анализа полученных данных можно сделать следующие выводы.

В рентгеновских спектрах всех проб присутствуют дифракционные отражения исходных клинкерных минералов: алита (C_3S); белита ($\beta - \text{C}_2\text{S}$); трехкальциевого алюмината (C_3A); и четырехкальциевого алюмоферрита (C_4AF). Причем интенсивность этих отражений уменьшается в пробах с добавками, что связано с их влиянием (углублением) гидролизно – гидратационных процессов в твердеющем цементном камне. При этом во всех составах наименьшее количество клинкерных минералов наблюдается при твердении образцов в воде (пробы №№ 11, 13, 15 – 17).

Кроме исходных минералов во всех пробах содержится портландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и этtringит ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Максимальное количество портландита (как отражение углубления гидратами C_3S и C_2S содержится в пробах №№ 11, 13, 15, которые твердели в воде («выдержка при $t = 50^{\circ}\text{C}$ – 1,5 часа, затем твердение в воде»). Минимальное количество портландита содержится в пробах №№ 6, 8, 10 с режимом твердения: «выдержка при $t = 50^{\circ}\text{C}$ – 1,5 часа, затем воздушно – сухие условия», отражая ухудшение условий гидратами цемента. Максимальное количество этtringита ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) и тоберморитового геля ($\text{C}-\text{S}-\text{H}$ (II), ксоротлента ($\text{C}_2\text{S}_5\text{H}$) и риверсайдита ($\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_3$), гиллебрандита ($\text{C}_2\text{S}_3\text{H}$) и гиролита ($\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$), т.е. соединений – продуктов реакций клинкерных минералов с водой содержится в пробах № 16 и № 17 (содержащих добавку «УКД-1»).

В таблице 2 приведены данные о минералах, образовавшихся в исследованных пробах в зависимости от условий твердения и содержания добавок.

Обобщение результатов рентгенофазового анализа проб (таблица 2) в сочетании с данными дериватографического анализа (разложением проб цементного камня при нагреве от 20 до 1000°C), результаты которого для цементного камня, содержащего углеродный наноматериал, приведены в источниках [4, 6, 8], показывает следующее.

Во-первых, отсутствие химического взаимодействия углеродного наноматериала с продуктами гидролиза и гидратации клинкерных минералов, что подтверждается идентичностью фазового состава проб «чистого» цемента и содержащего добавку «УКД-1», а также выводами, сделанными в источниках [4, 6, 8] на основании дериватографии и рентгенофазового анализа проб цементного камня содержащего УНМ и без

него. Во-вторых, наличие в комплексной добавке ускорителя твердения Na_2SO_4 способствует росту количества образующегося в цементном камне этрингита ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), гидрокристаллы которого в $\sim 2,86$ раза больше по объему, чем исходные составляющие его вещества и способствуют уплотнению структуры на ранней стадии твердения цементного камня. И, в – третьих, снижение содержания (отражений) клинкерных минералов в пробах, содержащих добавку «УКД-1» по сравнению с пробами без добавки и с монодобавками СП и СН, свидетельствует о более глубоком развитии процессов гидролиза – гидратации цемента в присутствии добавки «УКД-1». Результатом является рост плотности и прочности цементного камня, а на этой основе (следует ожидать) и цементного бетона.

Таблица 2 – Наличие минералов в исследуемых пробах в зависимости от условий твердения и содержания добавок

№ пробы	Добавки	Наличие минералов в пробах при различных условиях твердения							
		C – S – H (II)	C_2SH	$\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_3$	$\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
выдержка в опалубке (~24 ч), твердение в нормально – влажностных условиях до проектного возраста									
1	исходный цемент	+	+		+	+	+		
3	«1% Na_2SO_4 »		+		+	+	+		
5	«0,5% Na_2SO_4 + 0,5%С – 3»	+	+	+	+	+	+		+
выдержка в опалубке 2 – 3 ч, разогрев до $t = 50^\circ\text{C}$, выдержка 1,5 часа с изотермией, остывание в бачке (~20 – 22 ч), твердение в нормально – влажностных условиях до проектного возраста									
6	исходный цемент		+		+	+	+	+	
8	«1% Na_2SO_4 »			+	+	+	+		+
10	«0,5% Na_2SO_4 + 0,5%С – 3»				+	+	+		+
выдержка в опалубке 2 – 3 ч, разогрев до $t = 50^\circ\text{C}$, выдержка 1,5 часа с изотермией, остывание в бачке (~20 – 22 ч), твердение в воде до проектного возраста									
11	исходный цемент				+	+	+	+	
13	«1% Na_2SO_4 »		+			+	+		
15	«0,5% Na_2SO_4 + 0,5%С – 3»		+		+	+	+		
16	«УКД – 1»	+			+	+	+		
17	«УКД – 1»	+	+	+	+	+	+		

Выводы

С учетом изложенного следует считать обоснованным вывод, сформулированный в источниках [4, 6, 8], о физической основе эффекта роста прочности цементного камня при введении в его состав ультрадисперсного УНМ. Обладая значительным потенциалом поверхности, частицы УНМ служат своеобразной «подложкой» (центрами кристаллизации) для ускоренного формирования кристаллогидратных новообразований в твердеющем цементном камне. А трубчатые УНМ, характеризующиеся размерами поперечных сечений меньше размеров пор новообразований (пор геля) и длиной, превышающей размеры образующихся гидрокристаллов, обеспечивают специфическое «наноармирование» формирующейся из них структуры цементного камня. Сочетание этих эффектов способствует повышению темпа роста и уровня прочности цементного камня и цементного бетона [9].

The material the article presents the results of studies of the effect of the domestic integrated chemical additives containing structured carbon nanomaterial and characterized by combined (accelerating hardening and plasticizing) effect on the properties of cement and cement stone.

Список литературы

1. Zhdanok S.A. et al. Fifth ISTC Scientific Advisory Committee Seminar «Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology». St Petersburg, Russia, 27 – 29 May, 2002.
2. Жданок С.А., Крауклис А.В., Самцов П.П., Волжанкин В.М. Установка для получения углеродных наноматериалов. Пат. 2839.
3. Жданок С.А. и др. Плазмохимический реактор конверсии углеводородов в электрическом разряде. Пат. 3125.
4. Жданок С.А., Хрусталева Б.М., Батяновский Э.И., Леонович С.Н. Нанотехнологии в строительном материаловедении: реальность и перспективы. Журнал «Вестник БНТУ» № 3, – Мн.: БНТУ. – 2009. – С. 5 – 22.
5. Батяновский Э.И., Рябчиков П.В. Направления исследований эффективности графитных наноматериалов в тяжелом бетоне. Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инж. кадров Республики Беларусь. Сборник трудов XV Межд. науч. – метод. Семинара, 27 – 28 ноября. – Новополоцк.: ПГУ. – 2008. Том 2.

6. Батяновский Э.И., Рябчиков П.В., Якимович В.Д. Влияние углеродных наноматериалов на свойства цемента. XVI Межд. науч. – метод. Семинара / Под общ. Ред. П.С. Пойты, В.В. Тура. – Брест.: БрГТУ, 2009. – ч. 2. – С. 136.
7. Батяновский Э.И., Рябчиков П.В., Якимович В.Д. Нанотехнология и углеродные наноматериалы в строительном материаловедении. Журнал «Строительная наука и техника», №3, Мн.: РУП "Белстройцентр". – 2009. – С. 22 – 29.
8. Батяновский Э.И., Крауклис А.В., Самцов Петр П., Рябчиков П.В., Самцов Павел П. Влияние углеродных наноматериалов на свойства цемента и цементного камня. Научно – технический журнал «Строительная наука и техника». №1 – 2(28 – 29). – Мн.: РУП "Белстройцентр". – 2010. – С.3 – 10.
9. Батяновский Э.И., Якимович В.Д., Рябчиков П.В. Особенности технологии высокопрочного бетона на отечественных материалах, включая наноуглеродные добавки. Сборник материалов III международного симпозиума «Проблемы современного бетона и железобетона». – Мн.: РУП «БелНИИС». – 2011 – С.53 – 68. (Т.2).