

УДК 691.431

ВЛИЯНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАНОМОДИФИКАТОРА НА МОРОЗОСТОЙКОСТЬ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА

Т. И. Панина, А. Г. Ткачев, З. А. Михалева

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; tanchora68@yandex.ru*

Ключевые слова и фразы: воздушные поры; пористость; структура бетона; углеродные нанотрубки; циклы замораживания и оттаивания.

Аннотация: Рассмотрена полифункциональная добавка на основе гелеобразных дисперсий углеродного наноматериала (УНМ) «Таунит», и изучено влияние ее количественного содержания на физико-механические свойства мелкозернистого бетона. Представлены результаты исследования морозостойкости мелкозернистого бетона, модифицированного гелеобразной дисперсией УНМ «Таунит». Рассмотрены основные гипотезы, описывающие формирование поровой структуры бетона под действием попеременного замораживания и оттаивания, и влияние особенностей строения наномодифицированного бетона на его морозостойкость и плотность. Наномодифицированный мелкозернистый бетон протестирован методом сканирующей микроскопии, который показывает, что процесс формирования его структуры происходит не только в результате армирования, но и роста кристаллогидратов, центрами которых являются частицы УНМ «Таунит».

Требования, предъявляемые сегодня к современным бетонам, напрямую зависят от области их применения, климатических факторов выбранной территории. В условиях круглогодичных строительных работ бетонные конструкции подвергаются интенсивным воздействиям водной среды, переменных температур с замораживанием и оттаиванием. Примером могут служить мостовые, берегоукрепительные, канализационные, водопропускные и очистные сооружения, различные конструкции из дорожного бетона. Главной задачей в данных условиях является сохранение эксплуатационных свойств бетонного сооружения на максимально длительный период времени [1].

Морозостойкость бетона – свойство бетона в насыщенном водой состоянии выдерживать многократное попеременное замораживание и оттаивание. Разрушение бетона в водонасыщенном состоянии при циклическом действии положительных и отрицательных, а также переменных отрицательных температур обусловлено комплексом физических коррозионных процессов, вызывающих деформации и механические повреждения изделий и конструкций.

Снижению прочности бетона в условиях попеременного замораживания и оттаивания способствует образование льда в порах бетона. Образовавшийся лед создает давление на стенки пор и устья микротрещин, которое приводит к разрушению структуры строительного материала. Разрушение происходит не сразу, так как расширению воды препятствует твердый скелет бетона, в котором могут возникать значительные растягивающие напряжения. Цикличность процессов замер-

зания и оттаивания приводит к постепенному разупрочнению структуры, а сам разрушающий процесс начинается с выступающих граней, поверхностных слоев и распространяется вглубь бетона [2].

Существует несколько основных гипотез, объясняющих способы передачи напряжений на элементы структуры бетона, возникающих в результате образования льда.

Согласно гипотезе Т. Пауэрса, главной причиной разрушения бетона при попеременном замораживании и оттаивании является гидравлическое давление, создаваемое в порах и капиллярах бетона под влиянием замерзающей воды в результате сопротивления гелевой составляющей цементного камня. Убедительным аргументом в пользу этой гипотезы является то, что она объясняет механизм защитного действия воздушных пор. При их достаточном количестве «избыточная» вода оттесняется в эти поры без нарушений структуры бетона. Разрушение бетона происходит тогда, когда объем условно замкнутых пор постепенно заполняется водой, и они не могут выполнять функции резервных (демпферных). В соответствии с гипотезой гидравлического давления, напряжения, возникающие в бетоне, пропорциональны скорости замораживания, количеству оттесняемой жидкой фазы и ее вязкости и обратно пропорциональны проницаемости цементного камня.

На морозостойкость бетона оказывают влияние много факторов. Например, хранение (лежалость) цемента значительно больше влияет на его морозостойкость, чем на активность. Наличие оболочки из новообразований гидратированных минералов на зернах цемента является одной из основных причин снижения долговечности бетона [3].

Морозостойкость исходных компонентов и их водопотребность определяют морозостойкость строительного материала в целом. Морозостойкость заполнителей неоднозначно связана с их прочностью. Неморозостойкие зерна могут быть достаточно прочными и плотными с водопоглощением 0,7–2,0 %, но определяющим для морозостойкости являются степень сцепления заполнителя с цементным камнем и модуль упругости [4].

Проведены экспериментальные исследования по влиянию полифункционального модификатора на основе гелеобразных дисперсий углеродного наноматериала (УНМ) марки «Таунит» производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов) на прочностные характеристики строительных материалов. Полифункциональный наномодификатор – гель черного цвета, который при взаимодействии с водой образует устойчивый коллоидный раствор с равномерно распределенными частицами УНМ, представляющего собой смесь углеродных нанотрубок (УНТ) и углеродных нановолокон (УНВ) с наружным диаметром 2...70 нм и длиной более 2 мкм. Многослойные трубки имеют плотность 560 кг/м³, удельную геометрическую поверхность 110 м²/г. Средний объем пор составляет примерно 0,22 см³/г. Содержание неуглеродных примесей не более 1 % масс. Удельная геометрическая поверхность, определенная с помощью многоточечного метода БЭТ (Брунауэр – Эммет – Тейлор), 90...130 м²/г [5].

Экспериментальные исследования проводились на образцах мелкозернистого бетона. В качестве вяжущего использовали бездобавочный портландцемент ПЦ 500-Д0 [6], в качестве мелкого заполнителя – песок Тамбовского месторождения. Результаты исследования физико-механических характеристик песка: модуль крупности $M_k = 1,00...1,55$; насыпная плотность в среднем 1,25 г/см³; истинная плотность песка 2,65...2,70 г/см³; пустотность песка 0,47; насыпная плотность при естественной влажности 1270 кг/м³.

По гранулометрическому составу сыпучего материала оценивалось количественное распределение составляющих его частиц по линейным размерам.

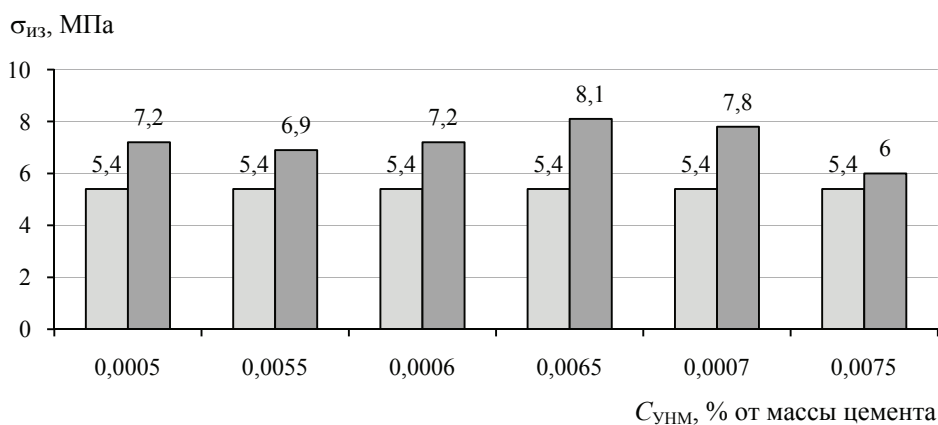
Анализ показал, что основная весовая доля частиц песка находится в пределах 45...300 мкм. Качество портландцемента соответствует свойствам цемента по [7, 8].

Весовая доля фракции УНМ находится в диапазоне 20...15 мкм.

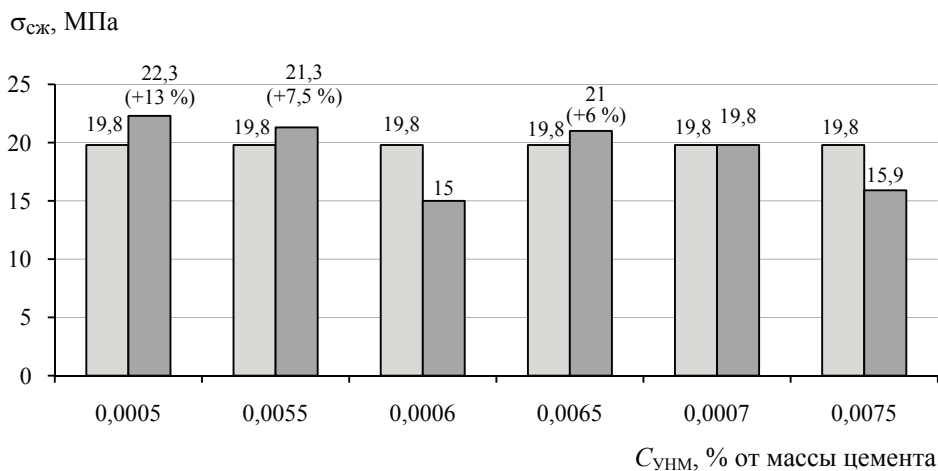
По результатам проведенных испытаний построены гистограммы влияния содержания наномодифицирующей добавки на основе гелеобразных дисперсий УНМ «Таунит» на прочностные характеристики мелкозернистого бетона (рис. 1).

Анализ результатов экспериментальных исследований показал, что наибольший прирост прочности на изгиб (50 %) наблюдается при концентрации УНМ 0,0065 % от массы цемента, а на сжатие (13 %) – при 0,0005 %.

Структурный анализ наномодифицированного бетона, протестированного методом сканирующей микроскопии (рис. 2), показал, что формирование структуры наномодифицированного бетона происходит не только за счет армирования, но и в результате роста кристаллогидратов, центрами которых являются частицы УНМ «Таунит».



а)



б)

Рис. 1. Гистограммы влияния содержания наномодифицирующей добавки на основе гелеобразных дисперсий УНМ «Таунит» $C_{УНМ}$ на прочностные характеристики мелкозернистого бетона:

a – прочность на изгиб $\sigma_{из}$; *b* – прочность на сжатие $\sigma_{сж}$
 □ – немодифицированный; ■ – наномодифицированный

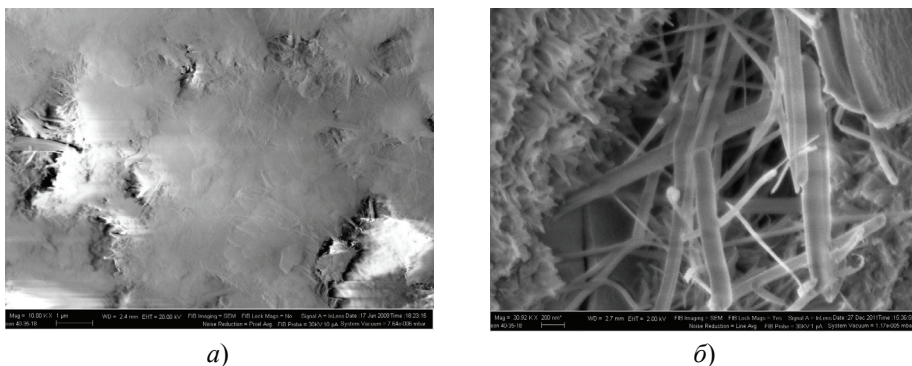


Рис. 2. Электронные микрофотографии структуры немодифицированного (а) и наномодифицированного (б) бетона

В результате модификации структуры бетона изменяется его поровое пространство, плотность. Результаты экспериментальных исследований по влиянию полифункционального модификатора на основе гелеобразных дисперсий УНМ «Таунит» на плотность мелкозернистого бетона показаны на гистограмме рис. 3, из которой видно, что наномодифицирование бетона способствует повышению его плотности (при концентрации наномодификатора 0,0006 % от массы цемента) и соответственно уменьшению порового пространства.

Отметим, что даже незначительное варьирование пористости в материалах приводит к резкому изменению их свойств. При умении контролировать поровую структуру, можно повышать показатели свойств и долговечности бетона.

Морозостойкость бетона обусловлена, прежде всего, строением его порового пространства. Чтобы получить морозостойкий бетон, толщина прослоек между воздушными порами в его матрице не должна превышать 0,025 см. Поэтому для надлежащего эффекта необходимо обеспечить не только определенный объем воздухововлечения, но и получение воздушных пор как можно меньшего размера, что позволит уменьшить их общий объем и будет способствовать повышению морозостойкости бетона при наименьшем снижении его прочности вследствие воздухововлечения [9]. Их можно использовать не только как центры кристаллизации, но и как объекты, изменяющие направление и регулирующие скорость физико-химических процессов в твердеющих материалах.

Испытание на морозостойкость [10] проводилось на образцах мелкозернистого бетона марки М150 [11]. Условия испытания для определения морозостойкости определялись базовым первым методом (для всех видов бетонов, кроме

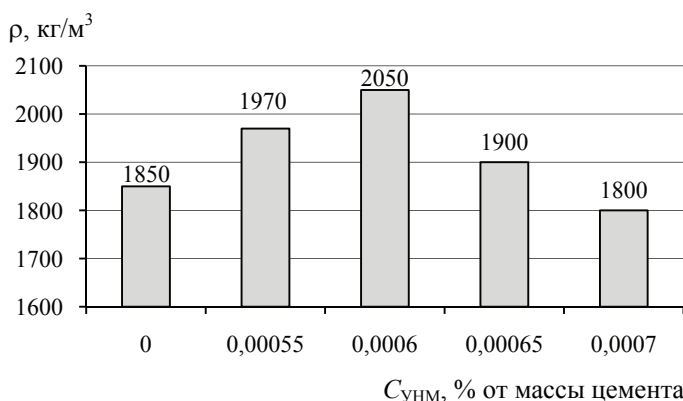


Рис. 3. Гистограмма изменения плотности бетона ρ под воздействием полифункционального наномодификатора различной концентрации

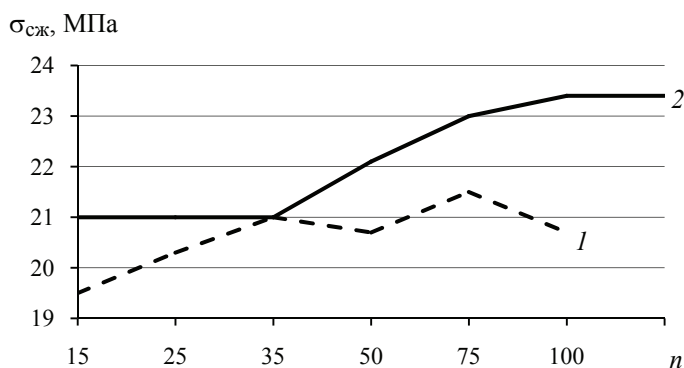


Рис. 4. Изменение прочности мелкозернистого бетона при попеременном замораживании и оттаивании:
 1 – немодифицированный; 2 – наномодифицированный

бетонов дорожных и аэродромных покрытий), согласно которому замораживание образцов проводилось на воздухе при $t = (-18 \pm 2)^\circ\text{C}$, а оттаивание в пресной воде при $t = (+18 \pm 2)^\circ\text{C}$. Морозостойкость бетона оценивалась по числу циклов замораживания и оттаивания n , при которых относительные деформации ε и потеря массы ΔM не превышали 5 %. Результаты испытаний на морозостойкость мелкозернистого бетона представлены на рис. 4.

Экспериментальные исследования по морозостойкости образцов мелкозернистого бетона показали, что бетон выдержал без снижения прочности, потери массы и видимых признаков разрушений 150 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Повышение морозостойкости мелкозернистого бетона наблюдается за счет снижения его пористости, которое достигается в результате наномодифицирования бетона полифункциональной гелеобразной дисперсией на основе УНМ «Таунит» и изменения структуры бетона.

Структурные изменения бетона под воздействием модифицирующей добавки на основе гелеобразных дисперсий УНМ позволяют создать резервный объем воздушных пор, не заполняемых при обычном водонасыщении бетона, но доступных для проникания воды под давлением, возникающим при ее замерзании, повысить плотность и морозостойкость, а значит, и улучшить марку бетона.

Список литературы

1. Бровкина, Н. Г. Морозостойкость бетона, пропитанного солями / Н. Г. Бровкина, Б. И. Верченко, К. С. Горн // Вестн. Алт. гос. техн. университета им. И. И. Ползунова. – 2012. – № 1/2. – С. 32 – 35.
2. Баженов, Ю. М. Технология бетона : учеб. пособие для вузов / Ю. М. Баженов. – М. : Высшая школа, 1987. – 415 с.
3. Шестоперов, С. В. Долговечность бетона / С. В. Шестоперов. – М. : Автотрансиздат, 1960. – 438 с.
4. Кунцевич, О. В. Бетоны высокой морозостойкости для сооружений Крайнего Севера / О. В. Кунцевич. – Л. : Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1983. – 132 с.
5. NanoTechCenter [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Режим доступа : <http://www.nanotc.ru> (дата обращения: 06.05.2014).
6. ГОСТ 10178–85. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия. – Взамен ГОСТ 10178–76 ; введ. 87–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1988. – 8 с.
7. ГОСТ 310.3–76. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. – Введ. 87–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1985. – 6 с.

8. ГОСТ 310.4–81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. – Взамен ГОСТ 310.4–76 ; введ. 83–07–01. – М. : Изд-во стандартов, 1991. – 11 с.

9. Дворкин, Л. И. Основы бетоноведения / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – СПб. : Строй-Бетон, 2006. – 689 с.

10. ГОСТ 10060–2012. Бетоны. Методы определения морозостойкости. – Взамен ГОСТ 10060.0–95 [и др.] ; введ. 2014–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 2014. – 23 с.

11. ГОСТ 26633–2012. Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия. – Взамен ГОСТ 26633–91 ; введ. 2014–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 2014. – 20 с.

The Influence of Polyfunctional Nanomodifier on Frost Resistance of Fine Concrete

T. I. Panina, A. G. Tkachev, Z. A. Mikhaleva

*Department "Equipment and Technology of Nanoproduction", TSTU;
tanchora68@yandex.ru*

Key words and phrases: air pores; carbon nanotubes; cycles of freezing and thawing; porosity; structure of concrete.

Abstract: This article describes the multifunctional additive based on gelled dispersions of carbon nanomaterial (CNM) "Taunit"; the effect of its quantitative content on physical and mechanical properties of fine-grained concrete are studied. The results of research into frost resistance of fine concrete modified with gelled dispersion CNM "Taunit" have been described. The main hypotheses, describing the formation of the pore structure of the concrete under the action of alternate freezing and thawing, have been considered; the influence of structural features of nanomodified concrete on its frost resistances has been examined. Nanomodified fine concrete was tested by scanning electron microscopy, which showed that the process of forming a concrete structure is caused both by its reinforcement, and the growth of crystalline hydrates, the centers of which are CNM "Taunit" particles.

References

1. Brovkina N.G., Verchenko B.I., Gorn K.S. *Vestnik Altaiskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. I.I. Polzunova*, 2012, no. 1/2, pp. 32-35.

2. Bazhenov Yu.M. *Tekhnologiya betona* (Concrete technology), Moscow: Vysshaya shkola, 1987, 415 p.

3. Shestoporov S.V. *Dolgovechnost' betona* (Durability of concrete), Moscow: Avtotransizdat, 1960, 438 p.

4. Kuntsevich O.V. *Betony vysokoi morozostoikosti dlya sooruzhenii Krainego Severa* (Concrete of high frost resistance for constructions of Far North), Leningrad: Stroiiizdat, 1983, 132 p.

5. NanoTekhTsentr, available at: www.nanotc.ru (accessed 6 May 2014).

6. USSR State Committee for Construction, *GOST 10178-85. Portlandsement i shlakoportlandsement. Tekhnicheskie usloviya* (Russian Interstate Standard. GOST 10178-85. Portland cement and portland blastfurnace slag cement. Specifications), Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1988, 8 p.

7. USSR State Committee for Construction, *GOST 310.3-76 Tsementy. Metody opredeleniya normal'noi gustomy, srokov skhvatyvaniya i ravnomernosti izmeneniya ob'ema* (Russian Interstate Standard. GOST 310.3-76. Cements. Methods for determination of standard consistency, times of setting and soundness), Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1985, 6 p.

8. USSR State Committee for Construction, *GOST 310.4-81. Tsementy. Metody opredeleniya predela prochnosti pri izgibe i szhatii* (Russian Interstate Standard. GOST 310.4-81. Cements. Methods of bending and compression strength determination), Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1991, 11 p.

9. Dvorkin L.I., Dvorkin O.L. *Osnovy betonovedeniya* (Basis of concrete research), St. Petersburg: Stroi-Beton, 2006, 689 p.

10. Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification, *GOST 10060-2012. Betony. Metody opredeleniya morozostoikosti* (Russian Interstate Standard. GOST 10060-2012. Concretes. Methods for determination of frost-resistance), Moscow: Izdatel'stvo standartov, 2014, 23 p.

11. Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification, *GOST 26633-2012. Betony tyazhelye i melkozernistyje. Tekhnicheskie usloviya* (Russian Interstate Standard. GOST 26633-2012. Heavy-weight and sand concretes. Specifications), Moscow: Izdatel'stvo standartov, 2014, 20 p.

Einfluss des multifunktionalen Nanomodifikators auf die Frostresistenz des feinkörnigen Betons

Zusammenfassung: Es ist der Multifunktionszusatz auf der Grundlage der gelartigen Dispersionen des Kohlenstoffnanomaterials „Taunit“ betrachtet, und es ist der Einfluss seines quantitativen Gehaltes auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des feinkörnigen Betons erlernt. Es sind die Ergebnisse der Forschung der Frostresistenz des von der gelartigen Dispersion KNM „Taunit“ modifizierten feinkörnigen Betons dargelegt. Es sind die Haupthypothesen, die die Bildung der Porenstrukturen des Betons unter dem Einfluß von dem abwechselnden Einfrieren und dem Tauen beschreiben, und den Einfluss der Besonderheiten des Baus des nanomodifizierten Betons auf seine Frostresistenz und die Dichte betrachtet. Der nanomodifizierte feinkörnige Beton ist von der Methode der abtastenden Mikroskopie geprüft, die vorführt, dass der Prozess der Bildung der Struktur des Betons nicht nur infolge der Bewehrung, sondern auch des Wachsen der Kristallhydraten geschieht, deren Zentren die Teilchen von KNM „Taunit“ sind.

Influence du nanomodificateur polyfonctionnel sur la résistance au froid du béton fin

Résumé: Est examinée une addition polyfonctionnelle à la base des dispersions gélatinisées du nanomatériel carbonique “Taounit”. Est étudiée l’influence de son contenu quantitatif sur les propriétés du béton fin. Sont examinées les essentielles hypothèses décrivant la formation de la structure poreuse du béton sous l’action de la congélation et du déneigement alternatifs, l’influence des particularités de la construction du béton nanomodifié sur la résistance au froid et la densité. Le béton fin nanomodifié est testé par la méthode de la microscopie à balayage qui montre que le processus de la formation de la structure du béton est réalisé non seulement à l’issue de l’armement mais aussi la croissance des cristaux hydrates le centre desquels est présenté par les particules de “Taounit”.

Авторы: *Панина Татьяна Ивановна* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов»; *Ткачев Алексей Григорьевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии производства нанопроductов»; *Михалева Зоя Алексеевна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Ярцев Виктор Петрович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Конструкции зданий и сооружений», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».