

УДК 666.942.3:666.9.035

**ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ НАНОДОБАВОК
НА СВОЙСТВА БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИХ БЕТОНОВ**

*канд. техн. наук, доц. О.Т. МАЗУРАК, канд. техн. наук, доц. А.В. МАЗУРАК
(Львовский национальный аграрный университет)*

*канд. техн. наук, доц. Н.Е. ЖУРАВСКАЯ
(Киевский национальный университет строительства и архитектуры)
e-mail: nzhur@ua.fm*

*д-р техн. наук, доц. У.Д. МАНУЩАК
(Национальный университет «Львовская политехника»)*

Показано, что одним из инновационных направлений получения быстротвердеющих бетонов является применение технологических приемов модифицирования их структуры путем введения нанодисперсных добавок (наночастицы гидросиликатов кальция в сочетании с поликарбоксилатным суперпластификатором). Разработаны эффективные составы быстротвердеющих бетонов, модифицированных комплексной нанодобавкой с различным расходом портландцемента. Установлено, что введение комплексного наномодификатора обеспечивает получение высокоподвижных стабильных бетонных смесей марки подвижности P5 при обеспечении водоредуцирующего эффекта $\Delta B/C = 42,6...49,1\%$. При исследовании кинетики твердения бетонов, модифицированных нанодобавками, установлено, что они характеризуются интенсивным набором ранней прочности ($f_{ct2} / f_{ct28} = 0,63...0,72$), а за показателем проектной прочности относятся к высокопрочным (C50/60–C55/67). Механизм обеспечения повышенной прочности быстротвердеющих бетонов, модифицированных нанодобавками, достигается уплотнением междузернового пространства цементной матрицы за счет высокого водоредуцирующего и дефлокуляционного эффектов добавки поликарбоксилатов, а также внедрения дополнительных центров кристаллизации в поровом пространстве при введении наночастиц гидросиликатов кальция. Использование нанодобавок комплексного действия повышает эффективность использования модифицированного портландцемента в бетонах от 4,1... 4,8 кг/МПа.

Ключевые слова: *быстротвердеющий бетон, нанодобавки, поликарбоксилатный суперпластификатор, ускоритель твердения, подвижность, ранняя прочность.*

Введение. В практике современного строительного производства наблюдается тенденция постоянного возрастания интереса и необходимости в передовых строительных материалах, как для возведения новых высококачественных зданий и сооружений, так и для ремонта и повышения эффективности существующей инфраструктуры. Такие материалы должны характеризоваться высокой функциональностью, доступностью, долговечностью, быть экономически эффективными в структуре жизненного цикла строительных объектов. Кроме того, интенсивные способы сооружения зданий предъявляют повышенные требования к критерию скорости выполнения процесса к заданным срокам распалубки, ввода конструкции или сооружения в эксплуатацию за снижение материалоемкости, уменьшение энергетических и трудовых затрат [1]. Обязательным условием скоростной технологии является применение высокотехнологичных быстротвердеющих бетонов с обеспечением высоких показателей их эксплуатационной надежности.

Современные технологии бетонов основаны на применении химических модификаторов различных видов и механизмов воздействия, что позволяет регулировать свойства композитов соответственно с назначением и условиями эксплуатации. Для повышения подвижности, прочности бетона, снижение трудоемкости бетонных работ используют суперпластификаторы. Среди основных недостатков пластифицирующих добавок – длительный эффект пластификации, что может негативно влиять на набор ранней прочности бетонов, приготовленных из высокоподвижных смесей [2]. Нанотехнологии – инновационный подход в строительном производстве для создания бетонов с регламентированными свойствами, основанный на применении потенциала частиц нанометрического масштаба и заключается в возникновении качественных изменений физико-химических показателей и реакционной способности системы, обеспечении создания условий для проявления эффекта самоорганизации структуры [2–4].

Уникальная технология ускорителя твердения X-SEED (Crystal Speed Hardening concept) базируется на введении синтетически полученных наночастиц CSH-кристаллов, которые являются готовыми центрами кристаллизации гидросиликатов и обеспечивают их рост без энергетического барьера в пространстве между цементными зёрнами [5]. Модификационные эффекты и механизмы влияния введенных наноматериалов, особенности гидратации и свойства цементных систем заключаются в реализации эффектов посева центров кристаллизации, возрастании химической активности, и как результат – ускорение гидратации и набор ранней прочности портландцементов [2; 6].

Одним из широко применяемых приемов нанотехнологии в производстве высококачественных бетонов является использование эффективных суперпластификаторов на основе поликарбоксилатов (РС) [7]. В последние годы разработаны высокоэффективные суперпластификаторы нового поколения группы «Glenium» с наноспроектированными молекулярными цепочками для высокого водоредуцирования и длительного сохранения подвижности бетонной смеси [8; 9].

Обобщение результатов исследований в области технологии монолитного бетонирования свидетельствует, что решение проблемы разработки высокотехнологичных быстротвердеющих строительных композитов для обеспечения быстрого ввода объектов в эксплуатацию и их надежной эксплуатации в течение всего жизненного цикла в значительной мере достигают за счёт модифицирования комплексными нанокompозитами – материалами из минеральной и полимерной составляющих, объединенных на наноразмерном уровне. Задача исследования – изучение эффективности влияния комплексного наномодификатора на основе РС-суперпластификатора и инновационного ускорителя твердения на реологические свойства и кинетику твердения бетонов.

Основная часть. Запроектированы тяжелые бетоны марки по легкоукладываемости бетонной смеси P5 на основе портландцемента ПЦ I - 500 P с расходом вяжущего 350 и 430 кг на 1 м³ бетонной смеси. Для обеспечения высоких показателей подвижности и скорости твердения модифицировали комплексным наномодификатором (НМ), содержащим поликарбоксилатный суперпластификатор MasterGlenium ACE 430 (РС) и ускоритель твердения Master X-SEED (суспензия частиц гидросиликатов кальция наноразмерного диапазона). Проведено моделирование рецептурных решений наномодифицированных портландцементных композиций, которые характеризуются прерывистым гранулометрическим составом по S-типу распределения частиц по размерам. Как показано на рисунке 1, а, именно небольшая доля частиц нанометрического масштаба определяет избыточную поверхностную энергию портландцементной композиции.

Современные исследования позволили рассматривать бетон с точки зрения наноразмерного уровня как материал, характеризующийся сложной гетеромасштабной структурой гидратированных цементных фаз, минеральных добавок. Свойства бетона определяются видом, размером и характером взаимодействия компонентов каждого структурного уровня, создает возможность нанотехнологического регулирования процессов структурообразования и контроля эксплуатационных характеристик [1; 9; 10]. Нанотехнологии охватывают область науки и технологии, касающуюся элементов меньше 100 нм, в строительстве она расширяется до 200 нм и сопутствующих нановзаимодействий [4; 8; 12].

Основной задачей модифицирования нанодобавками является обеспечение управляемого структурообразования с большим количеством наноразмерных продуктов гидратации. Значительное количество поверхностных атомов в наночастицах, которые определяются избытком поверхностной энергии, влияет на увеличение активности реакционной способности материала и определяет его объемные свойства, при этом существенно возрастает роль межфазной поверхности [2; 8]. Введение наночастиц может существенно изменять физико-химические взаимодействия в цементирующей матрице, играя роль катализаторов или центров кристаллизации в зависимости от химического состава поверхности и концентрации (рисунок 1, б).

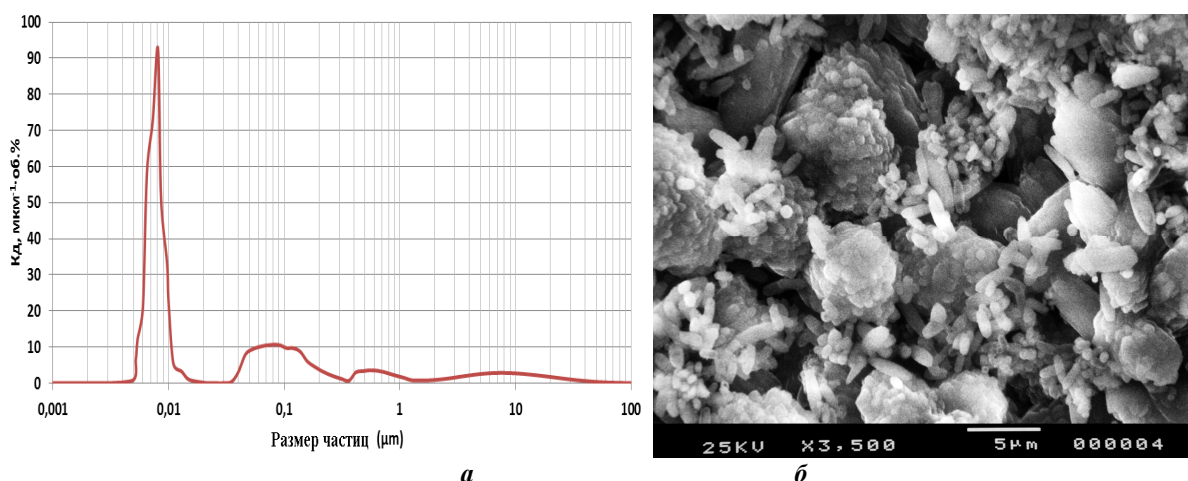
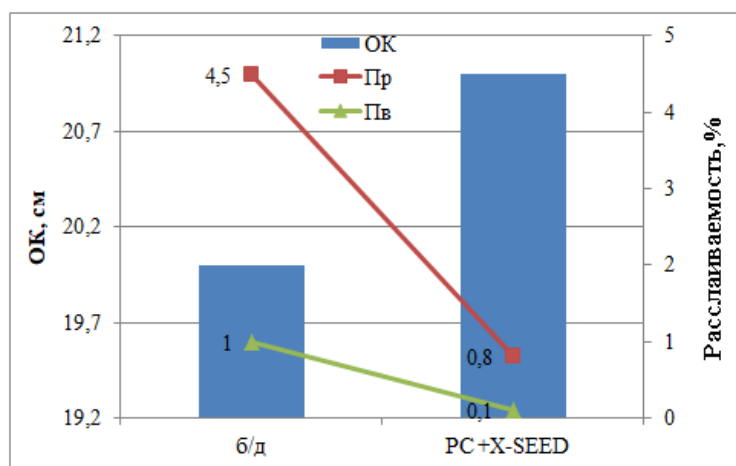
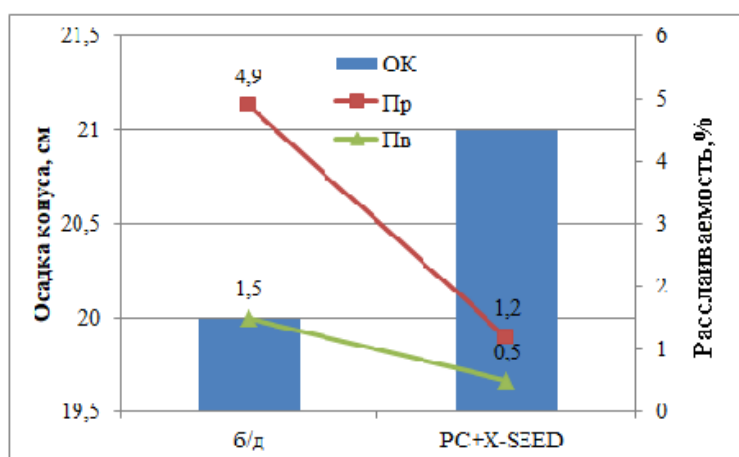


Рисунок 1. – Дифференциальный коэффициент поверхностной активности (а) и микроструктура кристаллов модельной наномодифицированной портландцементной композиции (б)

Подвижность запроектированных бетонных смесей с расходом ПЦ I-500 P = 430 кг/м³ соответствует марке P5 за В/Ц = 0,53. Использование наномодификатора дает возможность приготовить консистенцию равнодвижимых смесей по В/Ц = 0,27 с обеспечением водоредуцирующего эффекта ΔВ/Ц = 49,1% (рисунок 2, а). При уменьшении расхода вяжущего до 350 кг/м³ заданную подвижность бетонных смесей достигают при водопотребности 0,35 с обеспечением водоредуцирующего эффекта ΔВ/Ц = 42,6% (рисунок 2, б).



а



б

а – с расходом портландцемента 350 кг; б – с расходом портландцемента 430 кг

Рисунок 2. – Свойства бетонных смесей

Результаты определения показателей раслаиваемости контрольных высокоподвижных бетонных смесей показали превышение значений, установленных нормативными документами, и несоответствие требованиям стандарта ДСТУ БВ 2.7-96-2000. Следует отметить, что при использовании наномодификатора PC + X-SEED за счет существенного водоредуцирующего эффекта и высокой водоудерживающей способности наночастиц обеспечиваются показатели однородности бетонных смесей, отвечающих требованиям стандарта – водоотделение $P_v = 0,1...0,5\%$ и раствооротделение $P_r = 0,8...1,2\%$. При этом средняя плотность наномодифицированных бетонных смесей составляет $2420...2430 \text{ кг/м}^3$, что определяется оптимальной упаковкой частиц.

Испытания модифицированного нанодобавками бетона номинального состава 1:1,37:2,79 (расход вяжущего 430 кг/м^3) с высокоподвижными смесями показали, что прочность на сжатие через 1 и 2 суток составляет 50,3 и 66,7 МПа, соответственно (рисунок 3, а).

Значение прочности быстротвердеющего модифицированного нанодобавками бетона через 28 суток ($f_{cm28} = 92,4 \text{ МПа}$) соответствуют требованиям класса прочности С 55/67, при этом показатель удельной прочности составляет $f_{cm2} / f_{cm28} = 0,72$. По этим показателям наномодифицированный бетон относится к высокопрочным с быстрым нарастанием прочности. Повышение ранней и конечной прочности наномодифицированных бетонов происходит за счет высокого водоредуцирующего эффекта поликарбоксилатного суперпластификатора, введения дополнительных центров кристаллизации, обеспечения равномерного распределения продуктов гидратации за счет уплотнения пространства между зернами [10; 11].

Определение прочностных показателей бетона (расход вяжущего 350 кг/м^3), модифицированного нанодобавками PC + X-SEED, показало, что через сутки твердения прочность возрастает в шесть раз по сравнению с бетоном на основе ПЦ I-500 и составляет 39,5 МПа (рисунок 3, б).

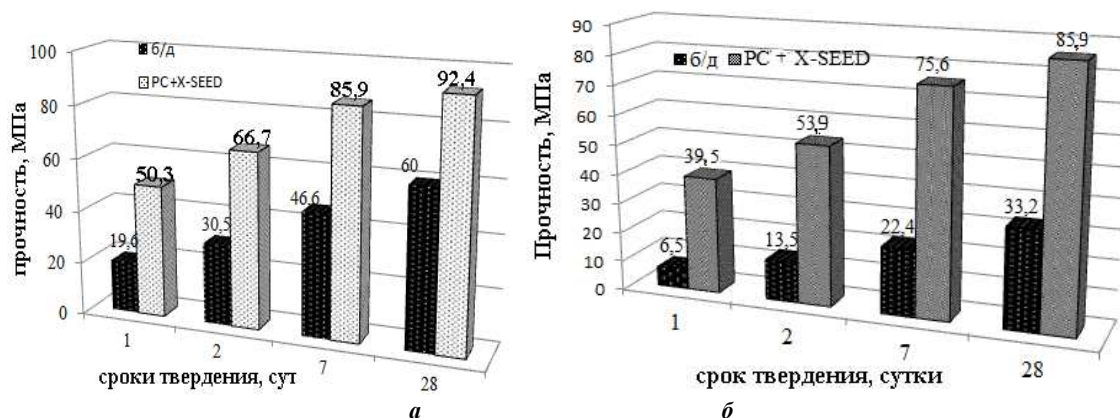


Рисунок 3. – Прочность бетонов с расходом вяжущего 430 кг/м³ (а) и 350 кг/м³ (б)

Через двое суток прочность наномодифицированного бетона возрастает до 53,9 МПа, что обеспечивает технический эффект $\Delta Rcm_2 = 300\%$. Показатели прочности быстротвердеющего наномодифицированного бетона через 28 суток ($f_{cm_{28}} = 85,9$ МПа) соответствуют требованиям класса С 50/60 с обеспечением высокой скорости набора прочности ($f_{cm_1} / f_{cm_{28}} = 0,46$ и $f_{cm_2} / f_{cm_{28}} = 0,63$), что позволяет классифицировать их как быстротвердеющие высокопрочные.

Уменьшение количества портландцемента на 22% (430...350 кг/м³) в составе модифицированного бетона с нанодобавками вызывает снижение ранней прочности через сутки на 21,7%, однако через 28 суток спад прочности незначительный, что показывает эффективность использования комплексного модификатора на основе нанодобавок.

Согласно оценке критерия экономической эффективности быстротвердеющих бетонов, модифицированных нанодобавкой PC + X-SEED комплексного действия, по показателю удельного расхода вяжущего на единицу проектной прочности модифицирование бетонов нанодобавками приводит к повышению показателя эффективности использования портландцемента до 4,1...4,7 кг/МПа по сравнению с 7,2...10,5 кг/МПа для бетонов контрольного состава.

Заключение. Модифицирование комплексным модификатором на основе нанодобавок в бетоне позволяет снизить водопотребление до 40% при сохранении равноподвижности и обеспечения показателей стабильности бетонной смеси. Запроектированные модифицированные бетоны с нанодобавками характеризуются быстрым нарастанием прочности ($f_{cm_2} / f_{cm_{28}} = 0,63 - 0,72$), высокой прочностью в проектном возрасте и ростом технико-экономических показателей от 4,1...4,8 кг/МПа.

Широкое внедрение модифицированных нанодобавками быстротвердеющих бетонов в современных технологиях и строительных материалах обеспечит повышение эффективности возведения монолитных конструкций, что обусловлено минимизацией времени распалубочной прочности, ускорением процесса твердения в различных температурных режимах, а также более качественным проведением ремонтных и восстановительных работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dni betonu : tradycja i nowoczesność [Electronic resource] : konferencja, Wisła, 11–13 października 2010 / Red. P. Kijowski, J. Deja. – Kraków, 2010. – Mode of access: <https://docplayer.pl/33181602-Dni-betonu-tradycja-i-nowoczesnosc-konferencja-wisla-pazdziernika-2010-red-piotr-kijowski-jan-deja-krakow-cop.html>. – Date of access: 15.10.2020.
2. Ashani, H.R. Role of Nanotechnology in Concrete a Cement Based Material: A Critical Review on Mechanical Properties and Environmental Impact / H. R. Ashani, S. P. Parikh, J. H. Markna // International Journal of Nanoscience and Nanoengineering. –2015. – № 2 (5). – P. 32–35.
3. Фаликман, В. Наноматериалы и нанотехнологии в современных бетонах / В. Фаликман // Промышленное и гражданское строительство. – 2013. – № 1. – С. 31–34.
4. Шейнич, Л.А., Процессы самоорганизации структуры строительных композитов / Л.А. Шейнич, Е.К. Пушкарева. – Київ: Гамма-принт, 2009. – 153 с.
5. Diamond, S. Densified silica fume: particle size and dispersion in concrete / S. Diamond // Materials and Structures. – 2006. – Vol. 39, – № 9. – P. 849–859.
6. Di Luzio, G. Gianluca Cusatis Solidification–microprestress–microplane (SMM) theory for concrete at early age: Theory, validation and application / G. Di Luzio // International Journal of Solids and Structures. – 2013 – № 50. – P. 957–975.

7. Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete / J. Plank [et al.] // Journal of Advanced Concrete Technology. – 2009. – № 1. – P. 5–12.
8. Peculiarities of nanomodified portland systems structure formation / U. Marushchak [et al.] // Journal of Chemistry & Chemical Technology. – 2019. – Vol. 13. – №. 4 – P. 510–517.
9. Nehdi, M. Early-age properties of concrete: overview of fundamental concepts and state-of-the-art research / M. Nehdi, A. M. Soliman // Construction Materials. – 2011. – № 164. – P. 57–77.
10. Hajok, D. Gdyliczysięjakość i szybkośćwiązania / D. Hajok // Polskicement. Budownictwo, technologie, architektura. – 2011. – № 3 (55). – S. 42–43.
11. Research of nanomodified Portland cement compositions withhighearly age strength / U. Marushchak [et al.] // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – № 6/6. – P. 50–57.
12. Zhuravska, N. Protection of building materials against biodeterioration using energy saving nanotechnology / N. Zhuravska // Motrol. Commission of motorization and energetics in agriculture. – Lublin, 2014. – Vol. 13, № 8. – P. 145–152.

Поступила 10.12.2020

FEATURE OF NANO-ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF RAPID HARDENING CONCRETES

O. MAZURAK, A. MAZURAK, N. ZHURAVSKA, U. MARUSHCHAK

It is demonstrated that the application of processing methods for the modification of their structures is one of the most innovative ways of the fast hardening concrete obtainment. It is determined that the exploitation of a complex nanomodifier on the basis of polycarboxylate superplasticizer and an innovatory hardening accelerator based on calcium silicate hydrate colloidal particles guarantees the high flowability and durability of fresh concretes. Flow characteristics of nanomodified fresh concrete determined by slump test is 210 mm with the providance of a water-reducing effect $\Delta W/C=42.6...49.1\%$. The stability indices (water and mortar liberation) of concrete mixtures, modified by complex nanoadmixture, are advanced compared to control concrete mixture. The concretes nanomodified by calcium silicate hydrate colloidal particles and polycarboxylate superplasticizer are featured with significant acceleration of the early strength kinetics. It is proved that nanomodified concrete can be distinguish by high early strength (specific strength $(f_{cm2} / f_{cm28} = 0.63...0.72)$ and high strength after 28 days (85...92 MPa). The enhanced performance of fast hardening concretes is ensured by the filling up the empty space inside cementitious matrix, seeding effect whereby the C-S-H additive provides new nucleation sites within the pore space between the cement particles, high water reducing effect connected with an efficient dispersion effect of polycarboxylates. Designed nanomodified concretes are Rapid hardening high strength ones. The application of a complex nanomodifier enlarges the effectiveness of Portland cement usage in concrete (specific expenditure of Portland cement is 4.1...4.8 kg/MPa).

Keywords: rapid hardening concrete, nanomodifiers, polycarboxylate superplasticizer, hardening accelerator, flowability, early strength.