

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БЕТОНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫМИ ДОБАВКАМИ

А.А. Лушникова, М.А. Соковицова, И.А. Пудов,  
Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, А. Корженко

## FORMATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF CONCRETE MODIFIED WITH DISPERSED ADMIXTURES

A.A. Lushnikova, M.A. Sokovikova, I.A. Pudov,  
G.I. Yakovlev, G.N. Pervushin, A. Korzhenko

Исследован бетон плотной структуры на основе портландцемента, модифицированный углеродными нанодисперсными системами. В качестве дисперсных модифицирующих добавок использовались углеродные нанотрубки Graphistrength™ корпорации Arkema, диспергированные в гидродинамической установке в растворе поверхностно-активного вещества Полипласт СП-1. Отмечен прирост прочности мелкозернистого бетона на изгиб на 45,1 %, сжатие на 96,8 %. Повышение прочности бетона связано с изменением морфологии кристаллогидратных новообразований, обеспечивающих формирование малодефектной структуры цементной матрицы повышенной плотности.

*Ключевые слова:* углеродные нанотрубки, цементная матрица, микроструктура, гидродинамическая кавитация.

The authors analyze the concrete with compact structure based on Portland cement modified with carbon nanodisperse systems. Carbon nanotubes Graphistrength™ produced by Arkema Inc. dispersed in a hydrodynamic installation in a solution of a surfactant polyplast СП-1 were used as disperse modifying additives. Increase of strength of fine concrete in bending by 45.1 %, compression by 96.8 % is noticed. Increase of the concrete strength is associated with the change of morphology of crystalhydrate new formations providing formation of a low-defect structure of a cement matrix with high density.

*Keywords:* carbon nanotubes, cement matrix, microstructure, hydrodynamic cavitation.

В настоящее время в строительной отрасли России ведущая роль отводится цементным бетонам, что подтверждается ростом объемов их производства. Учитывая это, актуальной является задача разработки составов композитов с сокращенным расходом портландцемента, отличающихся пониженной себестоимостью и отвечающих современным требованиям долговечности и эксплуатационной надежности. При разработке цементных бетонов с улучшенными механическими свойствами рационально использование в качестве дисперсных модифицирующих добавок углеродные нанодисперсные системы [1, 2]. Установлено [3–5], что введение углеродных наносистем в состав минеральных вяжущих матриц приводит к ее структурированию с формированием кристаллогидратных новообразований повышенной плотности и прочности.

В исследованиях использовались образцы-балочки размером 40×40×160 мм. Были изучены свойства мелкозернистого цементного бетона на портландцементе марки ПЦ400-Д0 и кварцевом песке с модулем крупности  $M_k = 3,08$ .

В качестве нанодисперсной добавки применялись многослойные углеродные нанотрубки Graphistrength™ корпорации «Arkema» [6], которые состоят из нескольких слоев нанотрубок с внешним диаметром от 10 до 15 нм, длиной от 1 до 15 мкм и средней плотностью 50–150 кг/м<sup>3</sup>. Нанотрубки поставляются производителем в виде гранулированного порошка, включающего пучки нанотрубок со средним размером частиц 400 мкм.

Микроструктура цементной матрицы бетона исследовалась на растровых электронных микроскопах XL 30 ESEM-FEG фирмы PHILIPS и JSM JC 25S фирмы JEOL. Анализ размеров наносистем в суспензиях проводился на приборе BI-MAS/plus 90.

Главная задача при работе с углеродными нанотрубками – дезинтеграция пучков и крупных агломератов, возникающих при синтезе, и обеспечение их стабилизации в водной суспензии и устойчивости суспензий нанотрубок при хранении.

Среди известных способов диспергации углеродных нанотрубок наиболее приемлемо использование гидродинамической кавитации. Широко используемая для интенсификации технологиче-

ских процессов ультразвуковая кавитация требует более высоких, до 10–15 раз, затрат энергии в ультразвуковых излучателях, чем в гидродинамических кавитационных аппаратах.

В качестве ПАВ при диспергации углеродных нанотрубок были использованы карбоксиметилцеллюлоза в сочетании с суперпластификатором Полипласт СП-1.

Благодаря диспергации углеродных наносистем в гидродинамической установке, были получены углеродные наносистемы с эффективным диаметром в 168,3 нм с наименьшим значением диаметра в 73,3 нм (рис. 1, а).

В суспензиях неизбежны процессы седиментации из-за разности плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы. Со временем частицы твердой фазы агрегируют и оседают. После выдержки суспензии в течение 30 дней в результате коагуляции эффективный диаметр наносистем составил 403,7 нм (рис. 1, б). Седиментация является обратимым процессом, и суспензию можно довольно легко редиспергировать.

Оптимальное содержание углеродных нано-

трубок при приготовлении бетонной смеси составило 0,006 % от массы цемента. При этом прочность на сжатие (рис. 2, а) достигла 36,33 МПа (у контрольного образца – 18,46 МПа), что составляет прирост прочности на 96,8 %. Прочность на растяжение при изгибе (рис. 2, б) достигла 3,35 МПа (у контрольного образца – 2,31 МПа), что дает увеличение прочности на 45,1 %.

Исследование микроструктуры цементного бетона показало, что введение углеродных нанотрубок приводит к кардинальному изменению морфологии кристаллогидратных новообразований в цементной матрице (рис. 3) за счет структурирования цементной матрицы с образованием плотной бездефектной оболочки по поверхности твердых фаз, включая частицы цемента и заполнителя (рис. 3, б), обеспечивающей лучшее сцепление с их поверхностью.

При этом посредством контактных взаимодействий структурированных граничных слоев формируются пространственные каркасные ячейки из гидросиликатов кальция в структуре модифицированной цементной матрицы.

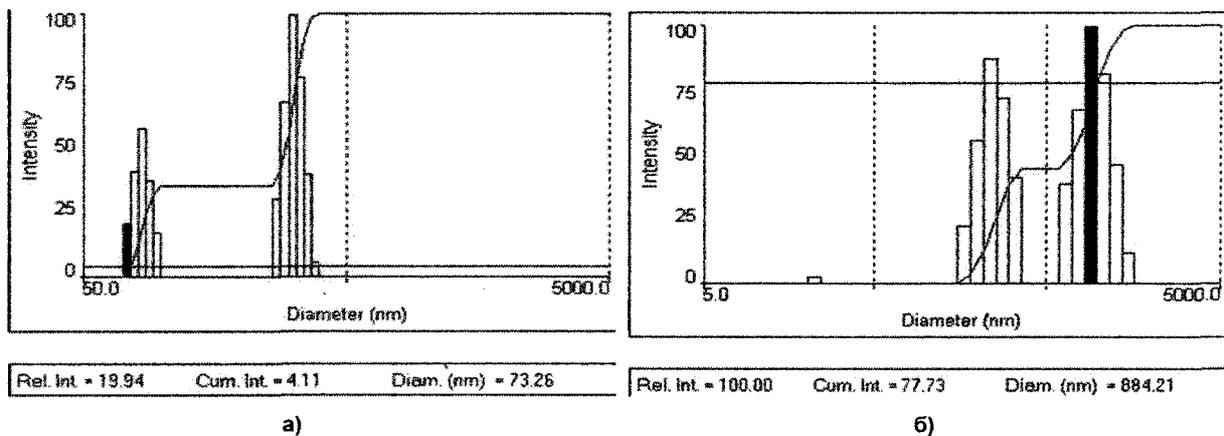


Рис. 1. Результаты диспергации углеродных наносистем с применением гидродинамической кавитации: а – через 7 дней хранения; б – через 30 дней хранения

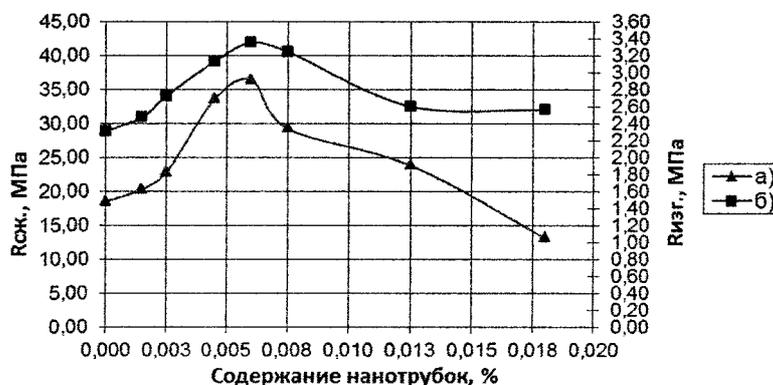


Рис. 2. Влияние многослойных углеродных нанотрубок Graphistrength™ при использовании в качестве ПАВ СП-1 на предел прочности на сжатие (а); предел прочности при изгибе(б)

## Строительные материалы, изделия и конструкции

Гидросиликаты кальция отмечены в зарастающих усадочных трещинах, рост которых тормозится армирующим эффектом углеродных нанотрубок (рис. 4). Анализ диаметра нанотрубок в трещинах явно превышает исходный диаметр нанотрубок, который с учетом наличия на поверхности нанотрубок ПАВ составляет 40–50 нм. На рис. 4, б диаметр нанотрубок составляет 300–400 нм, что свидетельствует о покрытии нанотрубок слоем

гидросиликатов кальция, что также подтверждено исследованиями [7].

Анализ морозостойкости бетона показал повышение показателя морозостойкости с F200 для контрольных образцов до F300 для опытных образцов бетона, модифицированного дисперсией многослойных углеродных нанотрубок. На рис. 5 представлена микроструктура бетона, испытанного на морозостойкость.

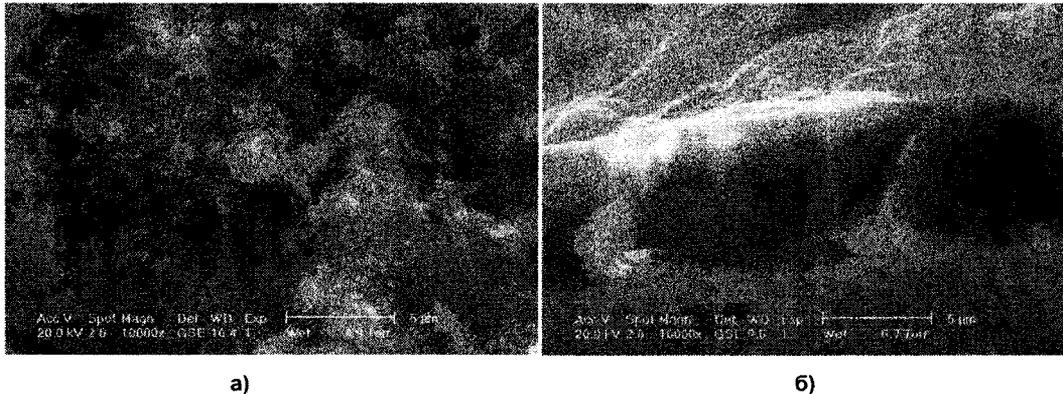


Рис. 3. Микроструктура цементной матрицы в структуре мелкозернистого бетона: а – контрольного образца; б – модифицированного углеродными нанотрубками

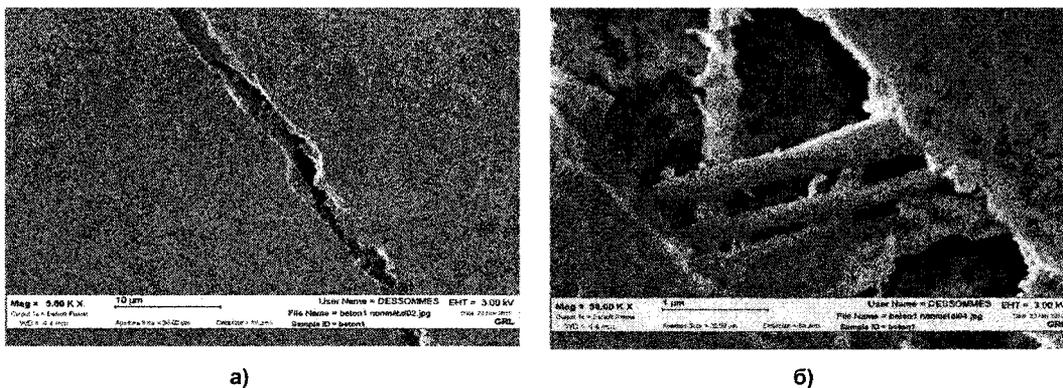


Рис. 4. Зарастающая трещина в структуре цементной матрицы, модифицированной углеродными нанотрубками (а); фрагмент трещины с нанотрубками, покрытыми гидросиликатами кальция (б)

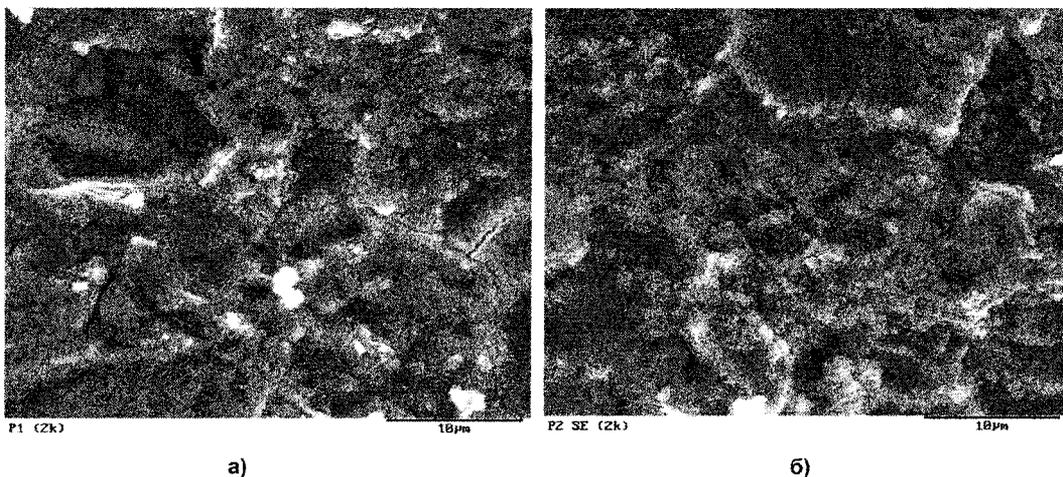


Рис. 5. Микроструктура плотного цементного бетона после испытания на морозостойкость: а – контрольный образец с показателем морозостойкости F200; б – опытный образец бетона с добавлением углеродных нанотрубок (морозостойкость F300)

Возможно, повышение морозостойкости бетона связано с дополнительным наноармированием структуры цементного камня в бетоне. Трещины, формирующиеся в цементном камне при испытании его на морозостойкость, преобладают в контрольном образце (рис. 5, а), приготовленном без модифицирующих углеродных нанотрубок. Рост микротрещин в опытном образце (рис. 5, б) сдерживается равномерно распределенными в цементном камне многослойными углеродными нанотрубками.

Таким образом, введение дисперсных добавок в виде многослойных углеродных нанотрубок в бетоны позволяет улучшать механические характеристики материала. При этом существенное влияние на механические характеристики бетона оказывает вид пластифицирующей добавки, используемой при диспергации углеродных нанотрубок. Оптимальное содержание углеродных нанотрубок для модификации цементного бетона составляет 0,006 % от массы портландцемента, что приводит к повышению прочности бетонов на сжатие до 96,8 %. Одновременно отмечено повышение морозостойкости цементного бетона. При этом изменяется морфология кристаллогидратных новообразований с формированием контактных зон повышенной плотности по поверхности твердой фазы в составе бетона.

#### Литература

1. Староверов, В.Д. Структура и свойства наномодифицированного цементного камня: ав-

тореф. дис. ... канд. техн. наук / В.Д. Староверов. – СПб., 2009. – 19 с.

2. Получение углеродных металлосодержащих наноструктур для модификации строительных композиций / А.М. Липанов, В.В. Тринеева, В.И. Кодолов и др. // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2008. – № 8(64). – С. 82–85.

3. Nanobewehrung von Schaumbeton / G. Yakovlev, Ja. Kerienè, T. Plechanova, V. Krutikov // *In: Beton und Stahlbetonbau*. – 2007. – Vol. 102. – Is. 2. – P. 120–124.

4. Газобетон на основе фторангидрита, модифицированный углеродными наноструктурами / Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, В.А. Крутиков и др. // *Строительные материалы*. – 2008. – № 3. – С. 70–72.

5. Модификация поризованных цементных матриц углеродными нанотрубками / Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, А.Ф. Бурьянов и др. // *Строительные материалы*. – 2009. – № 3. – С. 99–102.

6. Korzhenko, A. Practical use of Graphi-strength® carbon nanotubes in composites / A. Korzhenko, M. Havel // *Proceedings of the II International Conference «Nanotechnology for green and sustainable construction»*. – Cairo, 2010. – 102 p.

7. Tadros, T.F. Applied surfactants: principles and applications // T.F. Tadros. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005. – 654 p.

Поступила в редакцию 28 марта 2011 г.