

СОЗДАНИЕ НОВЫХ РЕЦЕПТУР И ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БЕТОНА

CREATING OF NEW COMPOUNDINGS AND TECHNOLOGIES FOR THE CONCRETE MANUFACTURE



Кузьмина Вера Павловна, Академик АРИТПБ, кандидат технических наук, генеральный директор ООО «Колорит-Механохимия» - Технический эксперт.

Kuzmina Vera Pavlovna, Ph.D., Academician ARITPB, the General Director of Open Company "Colourit-Mehanohimia" - the Technical expert.

Аннотация

В статье рассмотрены способы создания новых рецептов и технологий для производства бетона на различных типах вяжущих веществ, а также механизмы воздействия нанодобавок на свойства цементных продуктов.

Summary

In article are considered ways of creation of new compoundings and technologies for manufacture of concrete with various types of knitting substances, as well as, mechanisms of nan additives influence at cement products properties

При изготовлении бетонов и строительных растворов на основе наномодифицированных и механоактивированных смесей и последующем их твердении формируются строительные конгломераты многоуровневого строения: макро-, микро-, нано- уровней.

В настоящее время разработаны технологии получения различных рецептов смесей на основе воздушных и гидравлических вяжущих веществ с использованием нанодобавок различного типа, изготовленных по технологиям:

1) «снизу - вверх»; 2) сверху – вниз»; 3) через совместное разрушение нанодобавок 1 и 2 типа (синергия); 4) «золь-гель» при получении бетона. При этом нанодобавки вводятся через матрицу – воду, которая есть везде только в разных количествах и форме.

Первый тип процессов формирования наноструктур **«снизу - вверх»**: связан со сборкой наносистем (нанокластеры, пленки, функциональные группы) из атомов и молекул преимущественно на поверхности носителей (в том числе, и на наноматрицах).

Технология формирования бетона, строительного конгломерата многоуровневого строения (макро-, микро-, нано-) по первому типу реакций

защищена патентом РФ № 2307809. Патентообладатель - ООО «Органикс-Кварц».

Сухая строительная смесь (пример 1), включающая вяжущее, шунгитовый песок III разновидности и модифицирующую добавку, отличается тем, что она содержит в качестве вяжущего сульфат кальция полуводный α - или β -формы, в качестве модифицирующей добавки винную кислоту, метилцеллюлозу и эфир крахмала и дополнительно известь гидратную пушонку при следующем соотношении компонентов:

Таблица 1.

Наименование компонентов смеси	мас. %:
указанный сульфат кальция	38-58
указанный шунгитовый песок	40-60
известь гидратная пушонка	2-4
модифицирующая добавка, в том числе:	0,23-0,37
• метилцеллюлоза 0,10-0,12	
• эфир крахмала 0,10-0,20	
винная кислота 0,03-0,05	

Пример 2. Смесь по примеру 1, отличается тем, что она содержит указанный шунгитовый песок фракции от 0,2 до 3 мм.

В данном случае для бетона используется в качестве заполнителя шунгитовый песок, являющийся природной нанодобавкой, содержащей аллотропный нанокристаллический углерод, который способствует образованию уплотняющей структуры между макроструктурой бетона и микроструктурой гипсового камня.

Способ формирования наноструктуры в цементном бетоне защищает патент РФ № 2355656. Патентообладатель - ООО "Научно-Технический Центр прикладных нанотехнологий".

Бетонная смесь включает в себя компоненты: цемент, наполнитель, базальтовое волокно и воду. При этом в качестве базальтового волокна смесь содержит волокно диаметром 8-10 мкм и длиной 100-500 мкм. Базальтовое волокно модифицировано нанодобавками в виде веществ, выбранных из группы, включающей полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа, которые имеют межслоевое расстояние 0,34-0,36 нм. Средний размер частиц равен 60-200 нм. Наноструктуры имеют насыпную плотность 0,6-0,8 г/см³.

В качестве наноструктур применимы и многослойные углеродные нанотрубки, имеющие межслоевое расстояние 0,34-0,36 нм, взятые в количестве 0,0001-0,005 мас.ч. на одну массовую часть базальтового волокна. В качестве наполнителя бетонная смесь содержит наполнитель, выбранный

из группы, включающей смесь гравия с песком и смесь гравия с алюмосиликатными микросферами. Дополнительно смесь содержит полинафталинметилсульфонат натрия в качестве пластификатора. Вещественный состав бетона, мас. %:

Цемент 24-48 / Наполнитель 30-60 / Модифицированное нанодобавкой базальтовое волокно 2-6 / Пластификатор 0,9-1,1. В результате получен сверхпрочный бетон с трёхмерной структурой.

ЗАО "АСТРИН" СПб и НИЦ 26 ЦНИ института Министерства обороны РФ разработали композицию для получения строительных материалов (см. патент РФ № 2233254).

Строительный конгломерат многоуровневого строения получен при затворении строительной смеси коллоидной системой вода–углеродные нанотрубки и/или астралены.

Углеродные кластеры фуллероидного типа - 0,0001 - 2,0.

- полидисперсные углеродные нанотрубки.
- полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры с межслоевым расстоянием 0,34-0,36 нм и размером частиц 60-200 нм.
- смесь полидисперсных углеродных нанотрубок и фуллерена C 60.
- Mg-Fe нанотрубки.

Углеродные кластеры вводятся с водой затворения или на базальтовой фибре.

Таблица 2.

Состав композиций и физико-механические показатели

Пример	1	2к	3	4	5	6к	7	8к	9	10к	11	12к
I. Состав композиции (% масс)												
1. Минеральное вяжущее:												
цемент	77	77	77	77	68	68	-	-	50	50	-	-
известь	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20	33	33
гипс	-	-	-	-	-	-	40	40	-	-	-	-
2. Углеродные кластеры:												
нанотрубки	0,002	-	-	0,00008	0,002	-	0,002	-	-	-	-	-
фуллерены	-	-	-	0,00002	-	-	-	-	-	-	-	-
полиэдральные многослойные наноструктуры	-	-	0,02	-	-	-	-	-	0,02	-	0,02	-
3. Вода	22,998	23	22,98	22,9999	31,998	32	59,998	60	29,98	30	66,98	67
4. Технологические добавки (масс. ч. на 100 ч. минерального вяжущего)	120	120	120	120	252	252	-	-	100	100	233	233
II. Прочностные показатели (МПа):												
прочность на сжатие	69	53	67	62	70	51	19	10	22	12	1,5	1,2
прочность на растяжение при изгибе	7,5	5,3	7,1	6,9	10,2	10	7	4,5	2,3	1	0,15	0,1

При введении углеродных кластеров на базальтовой фибре механизм формирования строительного конгломерата многоуровневого строения идёт по первому типу реакций, при введении с водой затворения – по четвёртому типу реакций «золь-гель».

Таблица 3.

Характеристика синтезированных Mg-Fe-нанотрубок

Образец	Размер нанотрубок			Оптические константы			V _{э.яч.} , Å
	Длина, мкм	Диаметр, нм		Ng	Np	Ng-Np	
		наружный	внутренний				
1	1-20	20-25	4	1.547	1.542	0.005	714.8
2	1-15	20-30	4-5	1.560	1.554	0.006	не опр.
3	1-10	25-35	5	1.575	1.566	0.009	717.1
4	0.5-5	30-50	5-6	1.590	1.581	0.009	719.4

Рассмотрим формирование наноструктуры бетона по второму типу **«сверху - вниз»**. Данный способ включает приемы воздействия на макрообъекты с постепенным их разделением вплоть до наночастиц за счёт механического разрушения, механохимического измельчения с одновременной активацией, лазерных технологий и других видов воздействия.

На первом этапе разработки нанотехнологий создают базовые основы, которые позволяют применять их для получения целой группы наноматериалов различного функционального назначения.

На втором этапе при разработке и получении материалов с заданными характеристиками решают задачу получения конечных продуктов с материнскими характеристиками исходных компонентов.

Для получения высокопрочного гипсобетона учёные Нижегородского государственного архитектурно-строительного университета разработали способ получения высокопрочного гипсового вяжущего. Способ защищён патентом РФ № 2212384

Производство гипсового вяжущего α -модификации осуществляют с предварительной механохимической обработкой гипсового камня на бегунах тонкого помола с введением 0,2 % янтарной или щавелевой кислоты до получения фракции 0-0,63 мм. Полученный материал выдерживают в автоклаве в течение четырёх часов при давлении до трёх атмосфер при температуре равной 160 °С. Далее материал сушат в течение четырёх часов с постепенным снижением температуры с 160 °С до 50 °С.

Высушенное вяжущее измельчают на бегунах тонкого помола до полного прохождения через сито № 02. Полученное вяжущее $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ стабильно и характеризуется водопотребностью 36 % и Рсж. в сухом состоянии 40 МПа. Рост кристаллов – α -полугидрата сульфата кальция начинается именно на дефектах кристаллической структуры исходного компонента, созданных в процессе механоактивации.

Целесообразно выполнить завершающую стадию совместной механоактивации части рецептурного гипса с нанодобавкой гидрофуллерена.

Таблица 4.

Вид подготовки Гипсового сырья	Водопотребность, %	Предел прочности при сжатии, МПа	
		в 2 часа	в сухом сост.
Без введения добавки ПАВ и без обработки на бегунах	48	10,18	21,15
С введением добавки ПАВ без обработки на бегунах	40	16,71	32,17
С введением добавки ПАВ и с обработкой на бегунах	36	19,04	41,83

Для усиления и активации процесса образования наноструктуры в гипсобетоне белорусские и российские учёные разработали совместно комплексную дисперсионную добавку «FREM NANOGIPS».

Она разработана для модификации гипсовых вяжущих, а также рекомендована к применению в производстве сухих гипсовых смесей. Отпускная форма добавки – порошкообразная. Эта смесь гармонично сбалансированных и быстро растворимых компонентов включает в себя эфиры поликарбоцепных полимеров с различной длиной разветвленных гидрофобных цепочек алифатических заместителей.

Производитель добавки ЗАО "Завод добавок и смазок "ФРЭЙМ". Адрес: Минская область, Дзержинский район. П. Станьково. тел./факс +375 17 555 32 55. Таким образом реализуется третий тип реакций «Синергия». Формирование наноструктур происходит в процессе совместного измельчения и механоактивации нанодобавок первого типа «снизу-вверх» и второго типа «сверху вниз»:

- Синергия означает совместное и однородное функционирование элементов двух систем.
- Это проникновение наноструктуры «Снизу-вверх» в дефекты структуры «Сверху вниз» при совместном разрушении.

При введении в гипсовую смесь добавки «FREM NANOGIPS» по ТУ 5745-005-78356600-09 с последующей механоактивацией снижается водогипсовое отношение и повышается в 3-6 раз прочностные характеристики получаемых гипсовых изделий и материалов. При этом происходит улучшение ряда строительно-технических свойств, как гипсового вяжущего, так и гипсобетона, а именно, происходит регулирование сроков схватывания, снижение водопоглощения, деформационных усадок, трещиноватости, повышение водостойкости, поверхностной твердости и адгезии к различным другим материалам.

Фотокатализ и самоочищение поверхности за счёт введения нанодиоксида титана Nano TiO_2 . Создание самоочищающихся гипсовых фасадных штукатурок. <http://www.asia.ru/ru/ProductInfo/922313.html>

Этот процесс происходит за счёт снижения угла смачиваемости поверхности наномодифицированного искусственного камня с 80 до 0 градусов. При этом поверхность фасада становится гидрофильной, т.е. вместо образования капель, вода равномерно по ней растекается. Гидрофильность поверхности фасада сохраняется до двух дней, а затем угол смачиваемости начинает постепенно увеличиваться до 80 градусов. Поверхность становится водоотталкивающей, а накопившаяся за это время вода скатывается с нее, увлекая за собой частички грязи.

Третий тип реакций формирования строительного конгломерата многоуровневого строения (макро-, микро-, нано-) возможно реализовать при использовании «ноу-хау» в производстве смешанных вяжущих, модифицированных механоактивированными премиксами, в том числе цветными:

1. 1:1,25 = гипс высокопрочный: молотый гранулированный шлак.
2. Механоактивированный премикс:
 - Микрокремнезем - 0,1-30,0
 - Пластификатор - 0,5-3,0
 - Доломитовая или известняковая мука - 40,0-92,0
 - Водорастворимый эфир целлюлозы - 0,1-3,0 / суперпластификатор 0,5-2,0 / релаксационный порошок 0,3-24 / нанодобавка 0,0001-0,0005
 - Пигмент до 5% от массы вяжущего вещества.

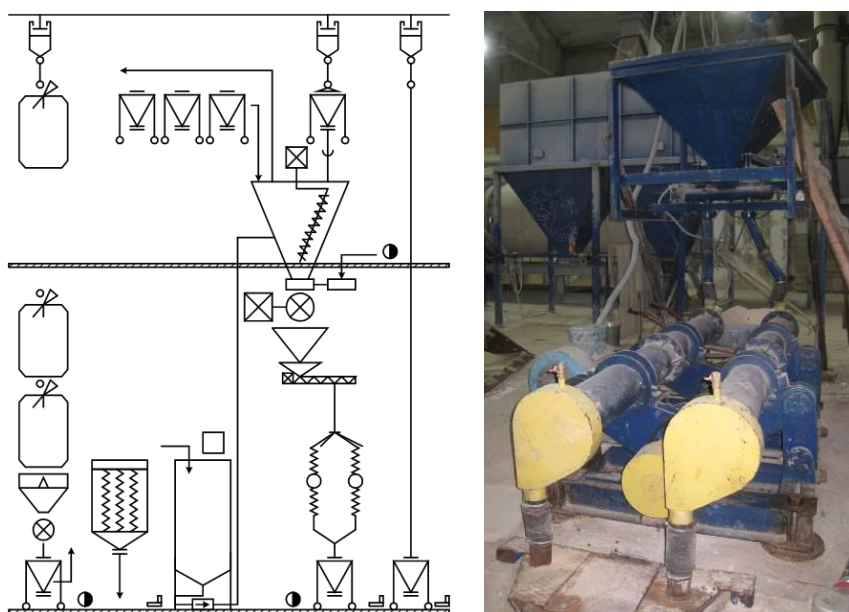


Рис. 1-2. Аппаратурная схема помольного модуля для получения механоактивированных наномодифицированных функциональных добавок-премиксов для бетонов всех типов. Производительность по планетарной мельнице непрерывного действия 1,0 т/ч

Для нано- и механомодификации премиксов с функциональными добавками осуществляется постадийный помол с механоактивацией в виброцентробежной мельнице планетарного типа.

На первом этапе осуществляется механоактивация самих функциональных добавок на микронном уровне.

На втором этапе механоактивации происходит совместное разрушение и механоактивация основы (вяжущих, заполнителей или наполнителей) и предварительно механоактивированных микронизированных функциональных добавок, смешанных с нанодобавками.

Процесс осуществляется в виброцентробежных (планетарных) мельницах до снижения межфазовой энергии при высоких угловых скоростях и точечном давлении и температуре.

Итак, достигнута оптимизация структуры контактной зоны бетона между искусственным камнем и заполнителем.

Получен строительный конгломерат многоуровневого строения с фотодинамической самостерилизацией композиции и повышенной устойчивостью изделий к биологической и химической коррозии за счёт применения нанокompозитной некорродирующей арматуры с высокими физико-механическими свойствами.

Четвёртым типом реакций формирования наноструктур в бетоне является **«ЗОЛЬ - ГЕЛЬ»:**

В работе Лукутцовой Н.П., Лукашова С.В., Матвеевой Е.Г. (БГИТА, г. Брянск, РФ) проводились исследования по получению золя кремниевой кислоты.

Пример 1. Синтезирование добавки – золь кремниевой кислоты проводили химическим поликонденсационным методом. Золь кремниевой кислоты представляет собой некристаллическую конденсационную нанодисперсную структуру из метастабильных растворов. Он характеризуется агрегативной неустойчивостью при изменении температуры, что приводит к образованию гидрогелей, а затем ксерогелей.



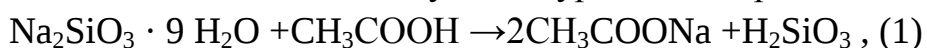
где: n - 0,81-1,3; p = 0,6-0,9

Таким образом, в структуре бетона происходит заполнение пор частицами геля и продуктами его взаимодействия. Из чего следует, что использование нанодобавок значительно повышает прочность и другие характеристики бетонной смеси и бетона.

Пример 2. Золь кремниевой кислоты получали методом титрования слабо разбавленного раствора силиката натрия уксусной кислотой до $\text{pH}=4,3$.

Полученная добавка представляет собой прозрачную жидкость с плотностью

$\rho=1018 \text{ кг/м}^3$ и содержанием частиц нанокремнезема 0,23%. Процесс синтеза добавки описывается следующим уравнением реакции:



Химическая формула золя кремниевой кислоты приведена ниже.



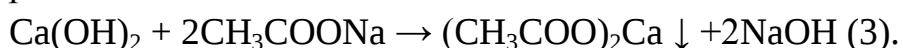
Известно, что молекулярная масса свежевыделенной кремниевой кислоты около 100 у. е. Через несколько дней молекулярная масса кислоты достигнет 1000 у.е. и более. Это объясняется чрезвычайной легкостью самоконденсации кислоты, сопровождающейся выделением воды. При этом агломерации частиц кремнезема не происходит.

Наиболее простым и эффективным способом улучшения физико- химических свойств бетонов является использование различного рода добавок, введение которых приводит к образованию дополнительных продуктов гидратации, уплотняющих структуру цементного камня. Комплексные добавки улучшают свойства не только за счет уменьшения количества воды затворения, но и за счет изменения структуры цементного камня.

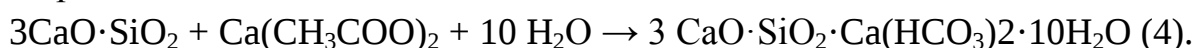
Золь, как добавка в бетон, использовался для создания дополнительного структурного элемента в бетонной смеси. Этот элемент представляет собой наночастицу оксида кремния, который со временем в результате реакции с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ переходит в гидросиликат кальция, что приводит к сокращению объема пор.

Для исследований использовали золь кремниевой кислоты в возрасте трех суток. Добавку вводили в количестве 10% с маточным раствором. Регулирование подвижности бетонной смеси осуществляли суперпластификатором С-3 в количестве 1%.

Побочным продуктом получения золя кремниевой кислоты является ацетат натрия, входящий в маточный раствор. При взаимодействии гидроксида кальция с ацетатом натрия образуется ацетат кальция (3). Ацетаты кальция и другие кальциевые соли относятся к группе добавок, вступающих с вяжущими веществами в реакции присоединения с образованием трудно растворимых смешанных солей – гидратов. Взаимодействие гидроксида кальция с ацетатом натрия протекает по реакции:



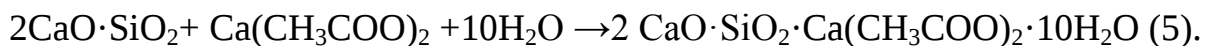
Взаимодействие трехкальциевого силиката с ацетатом кальция происходит по реакции:



В минерале алит пятый кислород (ион кислорода O^{2-}) связан донорно-акцепторной связью с атомом кремния. Поэтому в структуре алита

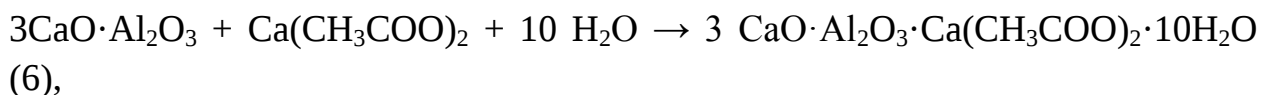
присутствует ионная связь между $[\text{Ca}_2\text{SiO}_5]_2^-$ и Ca^{2+} . При взаимодействии алита с ацетатом кальция и последующей гидратацией получается полимерная смешанная гидратированная соль (4), образование которой облегчается за счет перехода кислорода, связанного донорно-акцепторной связью, в устойчивое состояние, т.е. связь с ионом кальция.

Взаимодействие двухкальциевого силиката с ацетатом кальция протекает по реакции:



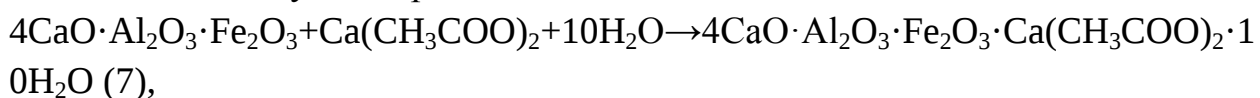
Двухкальциевый силикат имеет законченную прочную структуру, в связи с чем его гидратация наступает на более поздних сроках. При его взаимодействии с ацетатом кальция также образуется полимерная смешанная гидратированная соль – гидроацетосиликат кальция, твердение и кристаллизация которой протекают легче ввиду образования каркаса из частиц со связью $[\text{—Ca—O—}]$.

Взаимодействие трехкальциевого алюмината с ацетатом кальция также приводит к образованию трудно растворимой гидратированной соли:



При взаимодействии трехкальциевого алюмината с ацетатом кальция, который выступает инициатором кристаллизации, наступает образование гидроацетоалюминатов кальция.

Взаимодействие четырехкальциевого алюмоферрита с ацетатом кальция описывается следующей реакцией:



В начальный период гидратации скорость кристаллизации гидроацетоалюминатов и гидроацетосиликатов кальция выше скорости образования этtringита. Игольчатые кристаллы этих образований оказывают микроармирующее действие на цементный камень, повышая его плотность.

Золь кремниевой кислоты в сочетании с образующимися гидроацетоалюминатами кальция принимает непосредственное участие в формировании наноструктуры цементного камня. Происходит процесс кольматации пор и повышается непроницаемость бетона, ввиду высокой микропористости цементного камня. Это приводит к образованию первичного каркаса, что обеспечивает кинетику набора прочности цементного камня на ранних сроках твердения.

Наночастицы кремнезема непосредственно участвуют в коагуляционно-кристаллизационном процессе формирования структуры цементного камня. Постепенное образование этtringита дополнительно микроармирует

структуру цементного камня.

Низкоосновные гидросиликаты кальция отличаются равномерной субмикроструктурной структурой, что также способствует повышению прочности. В возрасте 14 суток в образцах с нанодобавкой исключается перекристаллизация этtringита в моногидросульфат алюмината ввиду дефицита C_3A в системе, обусловленного связыванием его в гидроацетат алюмината кальция.

Использование суперпластификатора С-3 позволяет увеличить прочность образцов мелкозернистого бетона (МЗБ) на 27 % по сравнению с рядовым бетоном, в то время как комплексное использование нанодисперсных добавок и пластификатора приводит к увеличению прочности в 2 раза.

ВЫВОДЫ:

1. Выполнен экспертный анализ работ по созданию новых рецептур и технологий для производства бетона на основе воздушных и гидравлических вяжущих веществ. Анализ позволил выявить потребность строительного комплекса в высококачественных бетонах с новыми функциональными свойствами.
2. В отрасли «Строительство» разработаны новые инновационные технологии изготовления бетонов с введением механоактивированных и наномодифицированных премиксов с комплексом функциональных добавок, традиционно применяемых в отрасли.
3. Применение инновационных продуктов позволило получить бетоны многоуровневого (макро-, микро-, нано-) строения.
4. Премиксы для бетонов производят с применением механоактивации и наномодификации добавками четырёх типов формирования наноструктуры:
 - «снизу - вверх»,
 - «сверху - вниз»,
 - «синергия» 1 и 2 типа реакций через совместное разрушение,
 - «золь-гель» (через матрицу – воду, которая есть везде только в разных количествах и форме).
5. Получили новое развитие разработки прежних лет по созданию композиционных и смешанных вяжущих с гипсом и шлаком за счёт применения механоактивированных премиксов с функциональными добавками нового поколения.
6. Приведен способ применения нано диоксида титана в различных отпускных формах для применения в качестве фотокатализатора для очистки фасадных бетонов.
7. Инновационные отечественные разработки ждут своих покупателей и массового промышленного внедрения.