Acknowledgment: This study is partly supported by SB RAS under Projects 28.13 and 24.31, and by the PSB RAS Project № 3.9.5b, and RFBR Projects 11-08-00681a and 11-03-00867a.

Сведения об авторах

Базарова Жибзема Гармаевна, д.х.н., проф., г.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет», Россия, ул. Сахьяновой, 8, 670047, тел. 8(3012)433362, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru

Тушинова Юнна Лудановна, к.х.н., н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет», Россия, ул. Сахьяновой, 8, 670047, тел. 8(3012)433362, e-mail: yutushi@mail.ru

Базаров Баир Гармаевич, д.ф.-м.н., в.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет», Россия, ул. Сахьяновой, 8, 670047, тел. 8(3012)433362, e-mail: bazbg@rambler.ru

Гроссман Виктория Георгиевна, к.х.н., м.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, ул. Сахьяновой, 8, 670047, тел. 8(3012)433362, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru

Чимитова Ольга Доржицыреновна, к.х.н., н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, ул. Сахьяновой, 8, 670047, тел. 8(3012)433362, e-mail: chimitova_od@mail.ru

Субанаков Алексей Карпович, к.х.н., н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, ул. Сахьяновой, 8, 670047, тел. 8(3012)433362, e-mail: subanakov@binm.bscnet.ru

Доржиева Сэсэгма Гэлэгжамсуевна, к.х.н., н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, ул. Сахьяновой, 8, 670047, тел. 8(3012)433362, e-mail: sdorzh@binm.bscnet.ru

УДК 691.32
doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-18-21

Модификация цемента и бетона углеродными наноматериалами

Л. А. Урханова, С. Л. Буянтуев, С. А. Лхасаранов, А. Ю. Кузнецова[1]
[1]Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
670013, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в, e-mail: urkhanova@mail.ru

Аннотация

В статье представлены результаты исследований по модифицированию цементного камня и бетона фуллеренсодержащей добавкой, полученной в качестве сопутствующего продукта при плазменной газификации угля. Определены физико-механические свойства и эксплуатационные свойства бетонов при введении фуллеренсодержащей добавки. Введение фуллеренсодержащей добавки повышает физико-механические и эксплуатационные свойства бетонов за счет ускорения процессов гидратации портландцемента и улучшения микроструктуры цементного камня.

Ключевые слова: портландцемент, электронно-микроскопический анализ, модифицированный бетон, фуллеренсодержащая добавка, температура гидратации, микроструктура, физико-механические свойства

Cement and Concrete Modification with Carbon Nanomaterials

L. A. Urkhanova, S. L. Buyantuev, S. A. Lkhasaranov, A. Yu. Kuznetsova[1]
[1]East Siberia State University of Technology and Management,
670013, Russia, Ulan-Ude, Kluchevskaya Str. 40v, e-mail: urkhanova @mail.ru

Abstract

The article presents the results of the modification of the cement stone and concrete fullerene additive produced as a by-product in the plasma gasification of coal. Physical-mechanical and performance properties of the concrete with fullerene additive have been determined. The introduction of fullerene additive improves the physical and mechanical properties of concrete and its exploitation through accelerating the processes of hydration and improving the microstructure of cement stone.

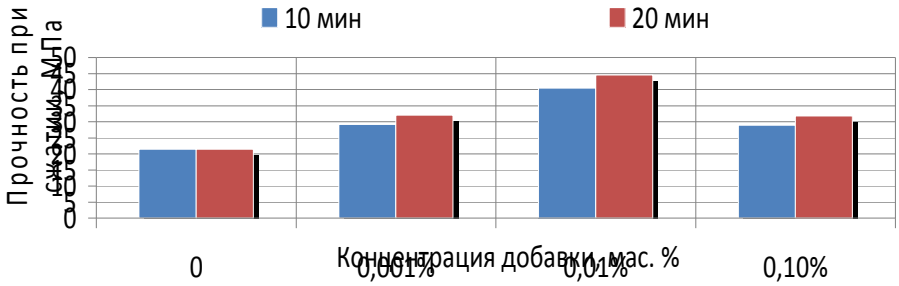
Keywords: Portland cement, electron microscopic analysis, modified concrete, fullerene additive, temperature of hydration, microstructure, physico-mechanical properties

В качестве модификаторов цементных композитов перспективными считаются углеродные наноструктуры: нанотрубки, фуллерены, астралены, наноалмазы и др. Использование в составе композиции углеродных наноматериалов, приводит к повышению прочностных показателей конечного продукта [1-4], что связано с их комплексным физико-химическим воздействием на стадии образования и твердения цементного вяжущего. Стоит отметить, что дозировки углеродных наноматериалов составляют 10^{-5} – 10^{-2}% от массы вяжущего вещества, и несмотря на их высокую стоимость, не вносят значительного вклада в изменение структуры материальных затрат на производство бетона.

В проводимых исследованиях для модификации цементного камня была использована фуллеренсодержащая добавка, полученная на установке при плазменной обработке угля. Под действием электродуговой плазмы из материала электродов и угля, подаваемого для газификации, в одной установке образуются синтез-газ ($CO+H_2$), активированный уголь (сорбент) и углеродный наноматериал – фуллеренсодержащая сажа (ФСС) [5, 6]. Результаты определения фазового состава свидетельствуют, что основной фазой в составе ФСС является фуллерен С60 – приблизительно 1,5 – 2%. По данным электронно-микроскопического анализа полученный углеродный наноматериал имеет средний размер первичных частиц не более 100 нм [5].

Исследование физико-механических свойств цементного камня с ФСС (рис. 1) показало, что наибольший эффект увеличения прочности наблюдается у составов при концентрации 0,01%. Частицы углеродного наномодификатора служат в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, что ускоряет процессы гидратации и твердения цемента, особенно в начальные сроки твердения.

а



б

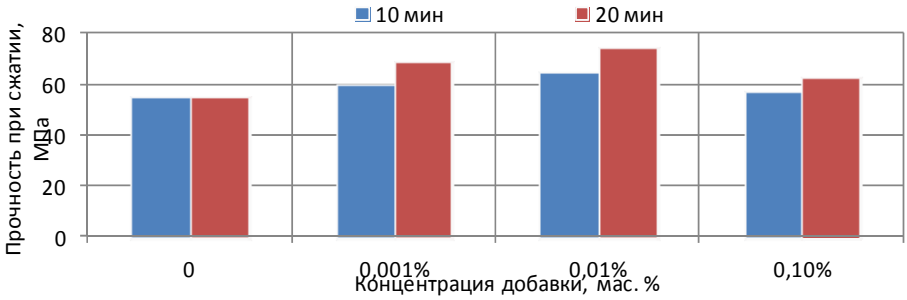


Рис. 1. Физико-механические показатели цементного камня с ФСС в возрасте 2 сут (а) и 28 сут (б) при различном времени ультразвуковой обработки

Оптимальная концентрация ФСС в составе портландцемента 0,001%-0,01%, при увеличении количества добавки до 0,1% наблюдается снижение прочности цементных композитов. Данный факт связан с комплексным механизмом действия наноразмерной ФСС, в наибольшей мере проявляющимся при очень малых концентрациях. При увеличении времени ультразвуковой обработки от 10 до 20 минут, прочность цементного камня увеличивается на 5-15%.

Исследованию кинетики тепловыделения цемента посвящено много работ отечественных и зарубежных ученых [7-9]. Отмечается, что эффект воздействия наномодифицирующих добавок на процесс гидратации цемента можно более подробно изучить и раскрыть путем определения термокинетических характеристик. Для выявления изменения процессов гидратации было проведено исследование температуры гидратации цемента (рис. 2).

Из представленных результатов видно, что при введении ФСС в количестве 0,001 и 0,01% происходит повышение максимальной температуры на 5-10 град. по сравнению с контрольным бездобавочным составом. Темп нарастания температуры при данных концентрациях более интенсивен по сравнению с контрольным составом. В то же время, при концентрации добавки 0,1% изменение температуры незначительно по сравнению с контрольным составом, что коррелирует с данными физико-механических свойств цемента приведенными выше.

Повышение прочности модифицированного цемента приводит не только к ускорению процессов его гидратации, но и к изменению микроструктуры цементного камня. Микроструктура образцов с использованием ФСС более плотная по сравнению с контрольным составом (рис. 3).

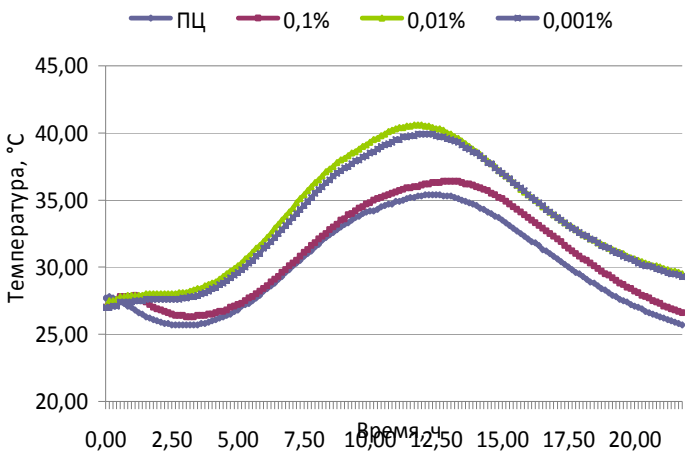


Рис. 2. Изменение температуры при гидратации цемента при различных концентрациях ФСС (% от массы цемента)

В контрольном составе наблюдается большее количество пор, которые в процессе твердения заполняются кристаллами извести $Ca(OH)_2$. Введение фуллеренсодержащей сажи приводит к снижению капиллярной пористости, и в то же время приводит к увеличению количества мельчайших гелевых пор, входящих в состав кальциевосиликатного гидрогеля. При наблюдении контактной зоны образовавшегося портландита отмечается густое микроармирование и связывание его в дополнительные гидросиликаты кальция, что приводит к повышению плотности и прочности композита. В отличие от контрольного состава количество новообразований гидросиликатов кальция в составе с фуллеренсодержащей сажей значительно больше уже в раннем возрасте твердения (3 суток). Это свидетельствует об ускоренной гидратации клинкерных минералов при введении фуллеренсодержащей сажи и его структурообразующем взаимодействии с зернами цемента. При дальнейшем твердении (28 суток) в модифицированных составах просматривается прорастание и утолщение игольчатых спицеобразных кристаллов гидросиликатов кальция. Структура характеризуется однородным плотным строением, отмечается наличие плотных новообразований. Введение ФСС приводит к снижению пористости цементного камня за счет образования гелевидных продуктов гидратации, заполняющих межпоровое пространство. Все это благоприятным образом сказывается на изменении физико-механических характеристик модифицированного цементного камня.

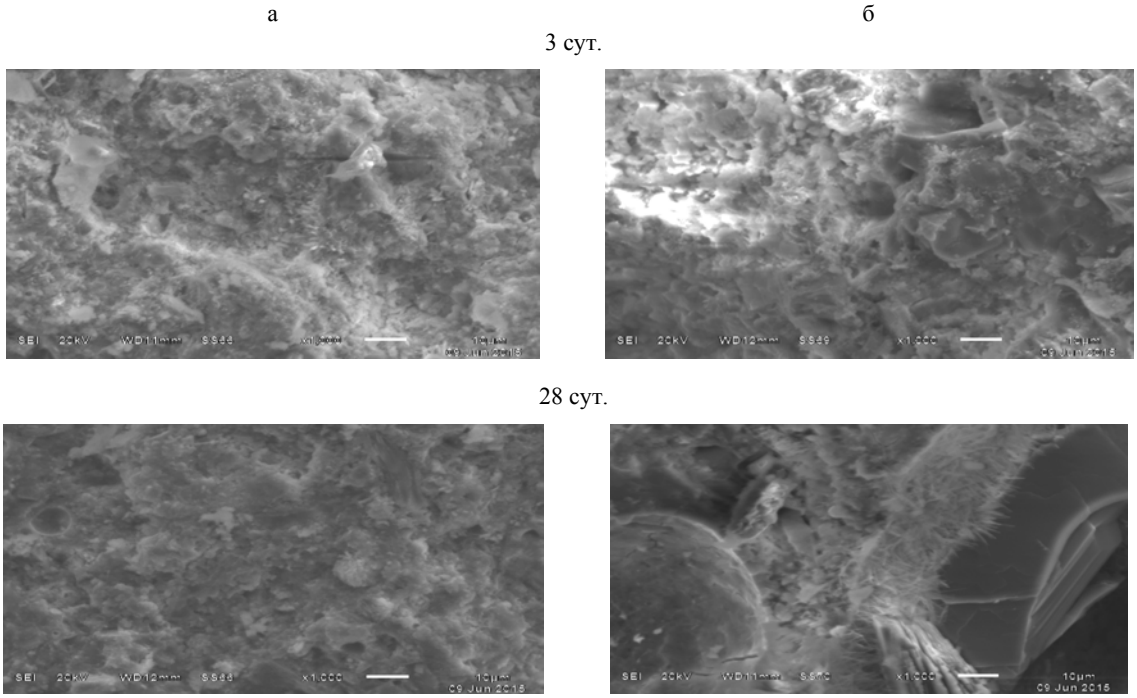


Рис. 3. Микроснимки скола цементного камня (х1000): а – контрольный состав, б – ПЦ + исходная ФСС

Положительное влияние ФСС на свойства портландцемента приводит к улучшению свойств модифицированного бетона. При подборе составов модифицированных бетонов использована ФСС в оптимальной концентрации 0,01% от массы вяжущего. Были определены основные технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства бетонной смеси и бетона (табл. 1). Введение ФСС увеличивает прочность при сжатии бетона на 15-20% по сравнению с контрольным бездобавочным составом. Комплексное воздействие ФСС на разных этапах твердения бетона способствует созданию высокоплотной структуры, изменения характера пористости и улучшению гидрофизических и эксплуатационных показателей модифицированного бетона.

Таблица 1. Технологические и физико-механические свойства модифицированных бетонов

Характеристика	Показатели	
	Контрольный	ФСС
Подвижность, см	17 (П4)	17,5(П4)
Прочность при сжатии, МПа, в возрасте 3 сут 7 сут 28 сут	 8,9 17,7 24,5	 10,6 18,9 32,8
Водостойкость, $К_{разм}$	0,86	0,91
Водопоглощение по массе, %	1,4	1,1
Морозостойкость, циклы	100	150

В результате проведенных исследований, можно сделать следующие выводы:

- введение ФСС приводит к улучшению физико-механических, свойств цемента;
- анализ температуры гидратации цемента подтверждает, что введение ФСС в оптимальных концентрациях 0,001-0,01% приводит к ускорению процессов гидратации, что связано со структурообразующим комплексным действием ФСС;
- введение ФСС приводит к улучшению физико-механических, гидрофизических и эксплуатационных свойств тяжелого бетона.

Статья подготовлена в рамках выполнения проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 13.892.2014/К по теме «Получение новых композиционных материалов из расплавов горных пород и золошлаковых отходов в плазменнодуговом реакторе и исследование их физико-технических и эксплуатационных свойств» ВСГУТУ.

Литература

1.Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Никитин В.А., Староверов В.Д. Структура и свойства наномодифицированных цементных систем. Междунар. конгресс «Наука и инновации в строительстве «SIB-2008». Современные проблемы строительного материаловедения и технологии. Воронеж, 2008. Т. 1. Кн. 2. С. 424-429.

2.Li G.Y., Wang P.M., Zhao X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes // Carbon. 2005. №43. P. 1239-1245.

3.De Ibarra Y.S., Gaitero J.J., Campillo I. Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions // Phys. Status Solidi A. 2006. №203. P. 1076–1081.

4.Cwirzen, A., Habermehl-Cwirzen K., Penttala V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites // Adv. Cem. Res. 2008. №20. P. 65-73.

5.Патент РФ 2488984. Способ получения углеродных наноматериалов с помощью энергии низкотемпературной плазмы и установка для его осуществления / Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Дамдинов Б.Б.; Заявл. 22.02.2011. Опубл. 27.07.2013. Бюл.№ 21.

6.Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Хмелев А.Б. Особенности получения углеродных наноматериалов методом комплексной плазменной переработки углей // Вестник ВСГУТУ. №3(42). 2013. С.21-25.

7.Пухаренко Ю.В., Рыжов Д.И. О влиянии углеродных фуллероидных наночастиц на тепловыделение цементного теста // Вестник гражданских инженеров. – 2013. – №4. – С. 156-161

8.Ушеров-Маршак А.В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы // Строительные материалы. – 2006. – №8. – С. 8-12

9.L. Senff, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira, D. Hotza, W.L. Repette, Effect of nano silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars, Constr. Build. Mater. 23 (2009) 2487–2491.