

УДК [691.32:623 073]+[691.217:620.3]

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ
С НАНОДОБАВКАМИ ПРИ ПРОГНОЗИРОВАНИИ
ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ**

Гордеева А.Н.

Научный руководитель – Прудков Е.Н.

Тульский государственный университет

Тула, Россия

В работе предложены принципы и методы оптимизации составов многокомпонентного мелкозернистого бетона с учетом использования нанодобавок. В качестве нанодобавок использовались золи аморфного нанокремнезема, белая сажа, микрокремнезем. Произведена оценка эффективности влияния нанодобавок на свойства мелкозернистого бетона.

В последние годы активно внедряются в строительство многокомпонентные мелкозернистые бетоны. Новые технико-технологические возможности, особенно переход от обычных бетонов к многокомпонентным составам с широким использованием суперпластификаторов, тонкодисперсных наполнителей, добавок-модификаторов, в том числе нанодобавок, позволяет свести к минимуму недостатки обычных мелкозернистых бетонов (повышенное содержание цемента и воды, как следствие повышенная пористость, водопроницаемость, снижение прочности, морозостойкости).

Основная задача наномодифицирования – это управление формированием структуры бетона от наноуровня к макроструктуре и кинетикой химического взаимодействия компонентов, сопровождающей процесс твердения бетона. Для получения высокопрочных и высококачественных мелкозернистых бетонов необходимо применять качественные материалы и добавки-модификаторы, при этом наиболее целесообразно использовать тройные системы «суперпластификатор – тонкодисперсный наполнитель - нанодобавки».

Известно, что для исследования многокомпонентных смесей наиболее широкие возможности и преимущества имеет математический метод планирования эксперимента, используемый при установлении оптимальных составов бетонов для прогнозирования заданных свойств [1].

В работе ставилась задача подобрать оптимальный состав наномодифицированного мелкозернистого бетона, твердеющего как в условиях тепловлажностной обработки, так и в условиях естественного нормального твердения с высоким показателем прочности на сжатие и изгиб, с пониженным водопоглощением и пористостью при введении в составы модифицирующих нанодобавок.

Проектируемый состав включал: портландцемент, песок, суперпластификатор «Реламикс», воду и в качестве наномодифицирующих добавок: золь нанокремнезема, белую сажу и микрокремнезем.

Исходными материалами для мелкозернистого бетона служили портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н по ГОСТ 31108-2003.

В качестве мелкозернистого заполнителя применяли речной песок по ГОСТ 8736-93. Добавка «Реламикс» относится к классу суперпластификаторов по ТУ 5870-002-14153664-04 представляет собой смесь неорганических (роданидов и тиосульфатов) и органических (полиметиленафталинсульфонатов) солей натрия. Добавка «Реламикс» применяется для гомогенного распределения частиц SiO_2 в бетонной смеси. Введение суперпластификатора «Реламикс» также позволяет увеличить подвижность бетонной смеси, снизить водоцементное отношение.

Нанодобавку - золь нанокремнезема получают в виде стабильных концентрированных водных золей из гидротермальных растворов с помощью ультрафильтрационных мембран [3]. Содержание аморфного кремнезема SiO_2 – 225 г/дм³. Плотность раствора золя - 1143 г/дм³. Минимальный размер золей составляет 45 нм и средний размер 60 нм. На частицы с диаметром 45-100 нм приходится 65 % всей массы нанокремнезема.

Белая сажа марки БС-50 по ГОСТ 18307-78 с массовой долей оксида кремния SiO_2 не менее 76 %. Белая сажа состоит в основном из кремнезема в некристаллической форме. Материал обладает чрезвычайно высокой площадью поверхности, что является основой его высокой пуццолановой активности. Частицы белой сажи в большинстве являются сферическими, диаметром в среднем 100 нм. Площадь поверхности частиц белой сажи составляет 20-23 м²/г.

Микрокремнезем (МК) – аморфный кремнезем – образуется как побочный продукт при производстве ферросилиция и осаждается в электрофильтрах. Большую часть образуют частички аморфного ок-

сида кремния круглой формы средним размером 0,1 мкм и удельной поверхностью 16-22 м²/г.

Планирование эксперимента и выбор состава мелкозернистого бетона с применением математико-статистических методов заключается в установлении математической зависимости между заданным свойством бетона и расходом и свойствами составляющих компонентов. Получаемая математическая зависимость используется для назначения и поиска оптимальных составов.

Поскольку ставилась задача определения прочностных характеристик в сравнительно узком диапазоне изменения переменных, принимали для реализации линейный план для $k = 3$.

В качестве переменных выбирали следующие компоненты, % от массы цемента: X_1 – расход золя нанокремнезема, X_2 – расход микрокремнезема, X_3 – расход белой сажи.

Значения интервалов варьирования факторов (переменных) приведены в табл. 1.

Постоянные параметры: расход портландцемента, песка, воды, суперпластификатора «Реламикс».

Таблица 1 - Значения интервалов варьирования факторов

Код	Значение кода	Значение факторов		
		X_1	X_2	X_3
Основной уровень	0	0,155	3	0,3
Интервал варьирования	ΔX_i	0,145	2	0,2
Верхний уровень	+	0,3	5	0,5
Нижний уровень	-	0,01	1	0,1

Расчет основного состава мелкозернистого бетона (расход цемента, песка, добавок и т.д.) производили в соответствии с рекомендациями руководства [2].

Исходя из условий, что количество переменных факторов равно 3 и варьирование их происходит на двух уровнях был реализован линейный план первого порядка.

Твердения образцов приняты в соответствии с поставленной задачей в условиях тепловлажностной обработки (ТВО) и в условиях естественного твердения (28 суток твердения в нормальных условиях).

Результаты опытов обрабатывались с использованием методов математической статистики, получая при этом алгебраические урав-

нения, отражающие связь между исследуемыми свойствами бетона и исходными факторами.

После получения уравнений производили проверку отличия коэффициентов от нуля и пригодности уравнения для описания исследуемых зависимостей (проверка адекватности).

Полученные уравнения регрессии по прочности на сжатие после ТВО и в возрасте 28 суток нормального твердения имеют вид, показанный в формулах (1) и (2).

$$R_{\text{ТВО}} = 38,2 - 1,15 \cdot X_1 + 0,35 \cdot X_2 + 1,025 \cdot X_3 - 0,75 X_1 \cdot X_2 - 1,025 X_1 \cdot X_3 + 0,175 X_2 \cdot X_3 \quad (1)$$

$$R_{28} = 48,775 + 1,825 X_1 + 2,125 X_2 + 2,175 X_3 - 0,225 X_1 X_2 + 0,125 X_1 \cdot X_3 - 1,575 X_2 \cdot X_3 \quad (2)$$

Анализируя уравнения регрессии по прочности на сжатие после ТВО и в возрасте 28 суток нормального твердения позволило провести некоторый интерполяционный анализ относительно влияния каждого из компонентов (факторов) или их взаимодействия на свойства бетона и сделать следующие выводы по механизму их действия на структуру бетона и на свойства прочности в целом.

За счет большой удельной поверхности (от 50 до 500 м²/г) наночастицы аморфного кремнезема SiO₂ активизируют реакции гидратации силикатов кальция и образование гидратов типа C-S-H. Введение относительно небольшого количества наночастиц от массы цемента приводит к появлению в системе цемент-песок-вода дополнительный значительный по площади реакционно-активной поверхности. Пуццоланический эффект действия аморфного нанокремнезема в бетонах проявляется химическим взаимодействием активного кремнезема с гидроксидом кальция Ca(OH)₂, выделяющимся при гидратации портландцемента. В результате такой пуццоланической активности наночастицы участвуют в реакциях, приводящих к расходованию Ca(OH)₂ и образованию дополнительно количества гидросиликатов кальция типа C-S-H. Наночастицы могут влиять на объемные пропорции трех разновидностей C-S-H: с высокой, ультравысокой и низкой плотностью, повышая объемную долю разновидностей C-S-H с высокой плотностью, что способствует увеличению плотности и прочности бетона.

В результате химической реакции между кремнеземом белой сажи и известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ создается эффект заполнения больших пор. Пуццолановая реакция приводит к преобразованию более плотной фазы извести СН и ее крупных пор в менее плотной фазе С-S-H. Таким образом, происходит превращение фаз с большими порами в системе портландцементного камня в продукты с небольшими порами, что является наиболее логичным объяснением увеличения плотности и прочности бетона.

Микрокремнезем является пуццолановой добавкой с высокой гидравлической активностью, которая ускоряет химически реакции гидратации цемента в начальный период твердения и приводит к возникновению структурно-топологического эффекта (уменьшение порообразования в цементном камне и достижение более высокой плотности цементного камня и контактной зоны).

Применение нанодобавок совместно с суперпластификатором обеспечивает получение суммарного эффекта, который проявляется в повышении уплотнения и упрочнения структуры мелкозернистого бетона, результатом чего является получение высокопрочных и высококачественных мелкозернистых бетонов.

Совокупность существенных признаков влияния нанодобавок проявляется в свойства, которые обеспечивают повышение гидратационной активности компонентов бетонной смеси и образование структуры мелкозернистого бетона с плотной, прочной упаковкой.

Таким образом, образование плотной структуры мелкозернистого бетона за счет пуццоланического эффекта аморфного кремнезема, содержащегося в нанодобавках и, как следствие, повышение гидратационной активности компонентов бетонной смеси позволяет получить наномодифицированный мелкозернистый бетон, отличающийся повышенной прочностью при сжатии и долговечностью.

Литература

1. Технология бетона. Учебник. Ю.М. Баженов - М.: Изд-во АСВ, 2007-528с. с иллюстрациями.
2. Руководство по подбору составов тяжелого бетона / НИИЖБ.-М.: Стройиздат, 1979.- 103с., ил.
3. Шабанов Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема.- М.: ИКЦ "Академкнига", 2004.- 208с.