

Наномодифицированный автоклавный ячеистый бетон

Мечай А.А., к.т.н., зав. кафедрой химической технологии вяжущих материалов, **Мисник М.П.**, аспирант (Белорусский государственный технологический университет, г. Минск)

Колпащиков В.Л., к. ф-м. н. (Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова)

Синица М., д.т.н., **Ю. Шепутите-Юцике**, докторант (Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, г. Вильнюс)

В связи с переходом на Европейские нормы в области строительства одной из актуальных проблем в производстве ячеистого бетона является необходимость снижения его плотности при сохранении достаточной прочности. Снижение плотности стеновых блоков из ячеистого бетона на каждые 50 кг/м^3 позволяет снизить расход топлива на обогрев зданий на 1 кг условного топлива на 1 м^2 стены в год. Производство ячеистого бетона с плотностью $200\text{--}350 \text{ кг/м}^3$ вместо $400\text{--}500 \text{ кг/м}^3$ обеспечит снижение на 20–30% расхода цемента и извести, сокращение на 30–40% энергозатрат на помол сырья за счет снижения его удельного расхода, сохранность изделий при транспортировке и уменьшение нагрузки на фундамент при строительстве. Главным препятствием в производстве и применении ячеистого бетона пониженной плотности является его недостаточная прочность. Таким образом, совершенствование технологии ячеистого бетона в этом направлении является важной задачей, решение которой обеспечит энерго- и ресурсосбережение в производстве данного вида материала, а также при его использовании в строительстве.

Одним из способов увеличения прочности и улучшения других свойств при изготовлении строительных материалов на основе цемента является использование углеродных нанотрубок (УНТ). Применение углеродных наноматериалов для структурирования вяжущих матриц в бетонах плотной и пористой структуры показывает высокую эффективность по улучшению свойств данных строительных материалов. Сверхмалые дозы УНТ способствуют существенному изменению физико-механических свойств строительных материалов: увеличивается прочность, морозостойкость, снижаются значения деформации усадки, повышается устойчивость к воздействию химической коррозии. Было установлено, что УНТ выпол-

няют роль центров кристаллизации при твердении бетонов и приводят к формированию кристаллогидратных новообразований повышенной плотности и прочности.

На кафедре химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета проведены исследования по использованию углеродных нанотрубок для модифицирования структуры ячеистого бетона автоклавного твердения пониженной плотности.

На начальном этапе исследования УНТ вводились в ячеистобетонную смесь в виде суспензии, однако прочность ячеистого бетона осталась на прежнем уровне. Поэтому была сформулирована гипотеза, объясняющая отсутствие прироста прочности ячеистого бетона. Ячеистобетонная смесь содержит значительную долю воды (водотвердое отношение составляет 0,5–0,6), что предопределяет присутствие нанотрубок в основном в поровой жидкости. Для эффективной работы их в качестве центров направленной кристаллизации при гидросиликатном твердении необходимо обеспечить присутствие нанотрубок не в порах, а непосредственно в области взаимодействия кварца и гидроксида кальция. Известен эффект механоактивации при совместном помолу извести и кварцевого песка с получением известково-кремнеземистого вяжущего, в том числе и за счет проникновения частиц извести в микро- и макродефекты частиц кварца, образующихся при их измельчении. Это позволяет ускорить процесс взаимодействия кварца и гидроксида кальция при автоклавировании благодаря большей поверхности контакта реагирующих фаз. Совместное измельчение данных материалов в мельнице будет способствовать проникновению нанотрубок в микродефекты зерен кварца и обеспечивать образование центров направленной кристаллизации гидросиликатов кальция различной ос-

новности непосредственно в области формирования цементирующего вещества. Для подтверждения этого предположения были исследованы несколько вариантов ввода УНТ в ячеистобетонную смесь: при сухом и мокром способах помола песка и при помоле известково-кремнеземистого вяжущего.

Дозировка УНТ была выбрана на основании результатов собственных поисковых исследований и составила 0,01% от массы сухих компонентов ячеистобетонной смеси. Запаривание образцов проводилось в лабораторном автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа и времени выдержки при рабочем давлении 6 ч. Введение наноматериала в технологию планируется с помощью дозатора малых количеств (производство – Россия) на конвейер песка, поступающего в шаровую мельницу. Производительность дозатора 1–2,5 кг/ч, что соответствует производительности мельницы по известково-песчаному вяжущему (10 т/ч). В мельнице в среде абразивного материала обеспечивается качественное распределение УНТ в смеси.

Анализ полученных результатов показал, что наиболее эффективным является ввод углеродных нанотрубок в состав известково-песчаного вяжущего при совместном помоле кварцевого песка и извести. Коэффициент конструктивного качества наномодифицированного ячеистого бетона по сравнению с контрольным образцом увеличился в 1,5–1,9 раза в зависимости от времени помола. В то же время введение углеродных нанотрубок в со-

став песка при его помоле по сухому и мокрому способам является неэффективным либо приводит к незначительному увеличению прочности (на 15–20%).

На рентгенограмме наномодифицированного образца (рис. 1) фиксируются дифракционные отражения следующих соединений: β -кварца, низкоосновных гидросиликатов кальция группы CSH (I) (общепринятое обозначение гидросиликатов кальция с молярным соотношением Ca: Si равным 0,8–1,5, по классификации Х. Тейлора), тоберморита, ксонотлита. По сравнению с контрольным образцом увеличивается интенсивность дифракционных отражений низкоосновных гидросиликатов кальция, в том числе тоберморита и ксонотлита, что обуславливает упрочнение межпоровых перегородок и, следовательно, повышение прочности готовых изделий.

Наличие указанных соединений подтверждается результатами дифференциально-термического анализа, представленными на рис. 2.

Эндоэффект с минимумом при температуре 750–770 °С является суммарным эффектом декарбонизации кальцита, вносимого в систему с известью, и дегидратации низкоосновных гидросиликатов кальция переменного состава. По потере массы в высокотемпературной области можно судить о количестве низкоосновных гидросиликатов кальция в образцах. Исходя из данных термогравиметрического анализа установлено, что потеря массы в интервале

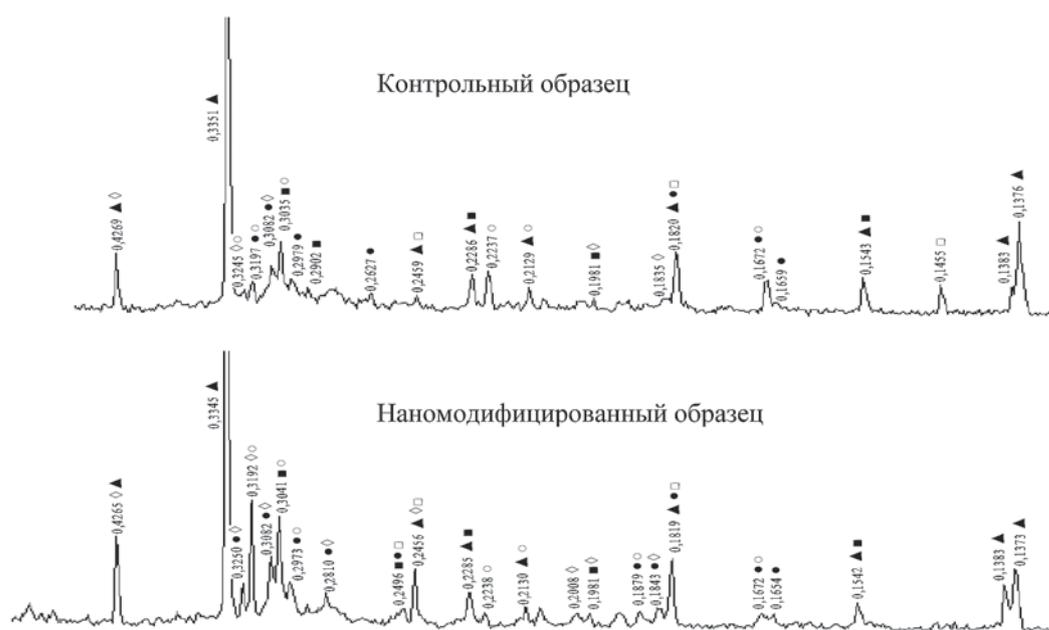


Рис. 1. Рентгенограммы ячеистого бетона: ▲ – β -кварц; □ – $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ○ – CSH (I); ● – тоберморит $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; ■ – кальцит CaCO_3 ; ◇ – ксонотлит $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

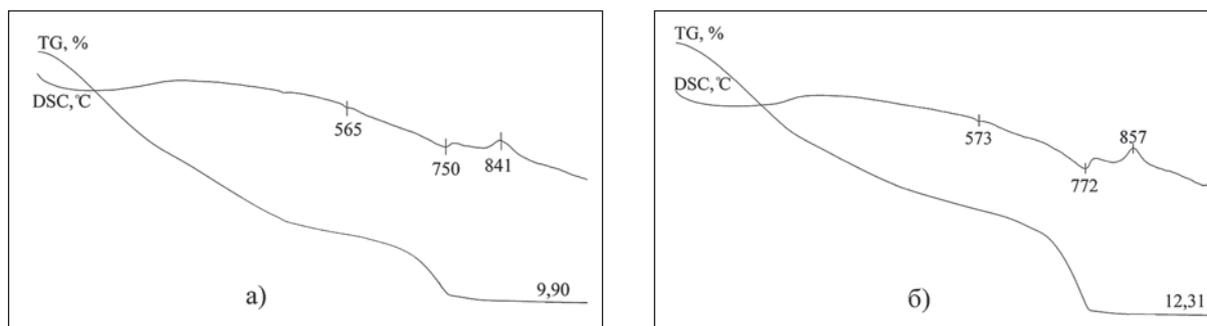


Рис. 2. Дифференциально-термический анализ образцов ячеистого бетона: а) контрольный образец; б) наномодифицированный образец

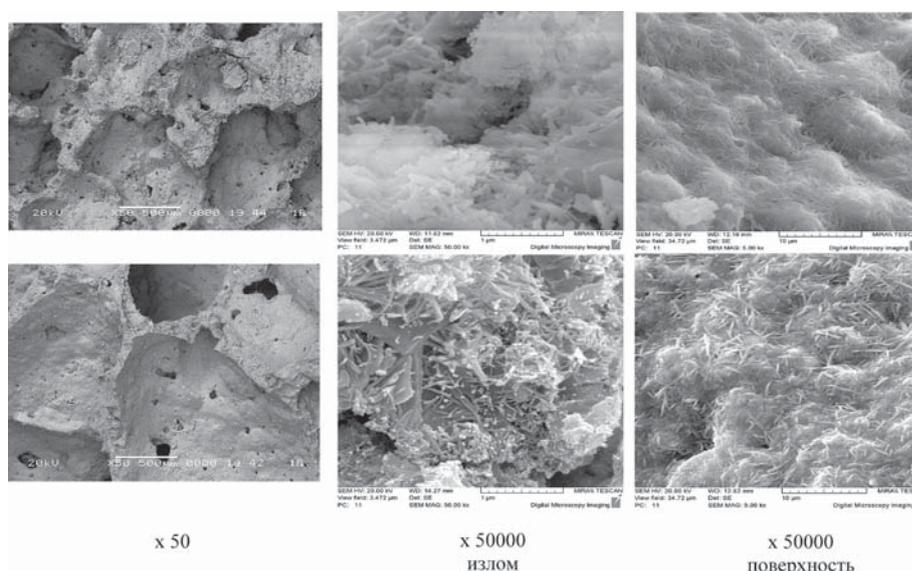


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона: а) контрольный образец; б) наномодифицированный образец

температур 700–780 °С в контрольном образце составляет 2,1 мас.%, а в наномодифицированном – 3,4 мас.%, что свидетельствует о более высоком содержании низкоосновных гидросиликатов кальция.

Экзоэффект при 840–860 °С соответствует кристаллизации волластонита, образовавшегося при дегидратации тоберморитоподобных гидросиликатов кальция. У наномодифицированного образца данный эффект интенсивнее, что свидетельствует о более высоком содержании тоберморита, обеспечивающего высокую прочность материала межпоровых перегородок.

На основании анализа электронно-микроскопических снимков (рис. 3) установлено, что макроструктура наномодифицированного образца отличается меньшей степенью дефектности по сравнению с контрольным образцом.

Исследование наиболее типичных участков микроструктуры показало, что характерной особенностью наномодифицированного

ячеистого бетона является наличие в составе межпоровых перегородок большого количества волокнистых и игольчатых кристаллов низкоосновных гидросиликатов кальция, создающих прочный пространственный кристаллический каркас. Микроструктура контрольного образца отличается наличием большого количества гелеобразных субмикроструктурных фаз.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить положительное влияние углеродных нанотрубок на процесс формирования структуры продуктов гидросиликатного твердения. УНТ выполняют функцию центров направленной кристаллизации продуктов гидратации и твердения и обеспечивают качественное изменение структуры автоклавного ячеистого бетона. Микроструктура межпоровых перегородок наномодифицированного автоклавного ячеистого бетона характеризуется высокой степенью закристаллизованности гидросиликатов кальция и меньшим количеством гелеобразных субмикроструктурных фаз.