

Наномодифицированные добавки в бетоны для транспортного строительства



Ю. В. Пухаренко,
д-р техн. наук, профессор
Санкт-Петербургского
государственного
архитектурно-
строительного
университета (СПбГАСУ),
чл.-корр. Российской
Академии архитектуры
и строительных наук



В. Д. Староверов,
канд. техн. наук,
доцент кафедры
«Технологии строительных
материалов и метрологии»
СПбГАСУ



Д. И. Рыжов,
аспирант СПбГАСУ

Долговечности возводимых объектов в транспортном строительстве в последнее время уделяется все большее внимание. Анализ результатов испытаний бетонов, изготовленных из наномодифицированных бетонных смесей, свидетельствует о значительном повышении прочности, водонепроницаемости, морозостойкости и сопротивляемости агрессивному воздействию внешней среды, в том числе противогололедным реагентам.

Для обеспечения надежности и долговечности объектов транспортного строительства с учетом сложных климатических условий Северного региона необходимо применять инновационные строительные технологии и высокотехнологичные материалы, к которым относят наномодифицированные полифункциональные добавки для бетонов [1–3].

Слагаемые долговечности

Известно, что эффективность материалов и конструкций, эксплуатирующихся в различных сложных агрессивных средах, определяется приведенными затратами на изготовление и монтаж конструкций, на защиту от коррозии, эксплуатацию и ремонт. В последнее время в транспортном строительстве все большее внимание уделяется вопросу долговечности, поэтому решение данной задачи весьма актуально.

Долговечность строительных композитов для транспортного строительства зависит от их способности противостоять внешним (атмосферным) и внутренним (физико-химическим) воздействиям [4]. Если рассматривать цементные бетоны, то определяющими долговечность факторами являются его морозостойкость и водонепроницаемость, которые зависят от комплекса мероприятий, реализуемых на всех стадиях его жизненного цикла от проектирования до эксплуатации с целью направленного регулирования взаимосвязанной системы «состав – структура – технология – свойства». Совершенно очевидно, что указанные показатели в значительной мере зависят от структуры композитов на всех ее масштабных уровнях.

Практический опыт показывает, что реальные условия эксплуатации различных конструктивных элементов не соответствуют требованиям, предусмотренным проектом, и связано это, прежде всего, не только с неточной оценкой, несовершенством действующей нормативной системы, но и со значительным антропогенным вмешательством, приводящим к изменению условий эксплуатации бетонных элементов.

Анализ дефектов эксплуатируемых дорожных бетонных конструкций свидетельствует о повреждениях, вызванных в основном необеспеченной морозостойкостью материала. Причину следует искать в несоответствии предусмотренных проектом и реальных условий эксплуатации. Это объясняется тем, что некоторыми проектными решениями не учитывается воздействие на бетон различных противогололедных реагентов, многократно усиливающих морозную деструкцию бетона. Впоследствии это приводит к появлению дефектов с разрушением поверхности изделий и дальнейшим углублением процесса.

Так, если в обычных условиях достаточна марка бетона по морозостойкости F_120 , то при воздействии агрессивных реагентов требуется уже марка F_200 . Поэтому даже при использовании элементов из бетонов высоких классов по прочности на сжатие показатели долговечности и стойкости к различным деструктивным факторам, как правило, не соответствуют реальным условиям эксплуатации, что значительно сокращает срок службы таких изделий и конструкций [5].

В настоящее время задача получения дорожных бетонов, удовлетворя-



ющих современным требованиям долговечности, должна решаться путем разработки рациональных режимов их виброуплотнения в тесной связи с оптимизацией гранулометрического состава заполнителя при использовании фракционированного песка и щебня и рационального подбора составов с применением современных методов модификации структуры и свойств бетонов, в том числе с применением методов наноструктурного модифицирования.

Так, все чаще на строительных объектах Санкт-Петербурга помимо ставших уже традиционными фибробетонных и самоуплотняющихся смесей, а также высокопрочных бетонов применяются наномодифицированные бетоны [6]. Отличительной чертой таких цементных композитов является применение наномодифицированных полифункциональных добавок (НМ), что приводит к значительному сокращению их стоимости при одновременном повышении качества. Это достигается за счет управления характеристиками цементных систем и направленного регулирования свойств композитов посредством формирования оптимальной структуры на микро- и наноуровне при использовании в составе добавок модификаторов-наночастиц фуллероидного типа [7].

Испытания НМ на эффективность

В качестве модификаторов выступают углеродные наноструктуры фуллероидного типа – смеси одно- и многостенных нанотрубок, нанобаррелей, нанолуковиц, наноконусов и прочих, получаемые в ходе механической и химической переработки катодных депозитов по оригинальной технологии (предложена Д. Г. Летенко, В. А. Никитиным, Н. А. Чарыковым, Ю. В. Пухаренко). Переработка включает в себя размол депозитов в шаровой мельнице; рассеивание с выделением порошка размером зерен 80–100 мкм; обработку в смеси хлорноватокислого калия (KClO_3 – 15 масс. %) и HNO_3 (45 масс. %) при температуре 110 °С в течение 12 ч для растворения неактивных аморфного углерода и графита, присутствующих в углеродных фазах; водную отмывку углеродных фаз для удаления следов кислоты и хлората калия; окисление кислородом воздуха при температурах 550–600 °С в течение 24–36 ч.

В СПбГАСУ по результатам исследований [8–10], доказана возможность сокращения расхода портландцемента (до 10–15 %) и собственно пластифицирующей добавки, при этом сохраняются высокие физико-механические свойства бетонов. Также достигнуто повышение подвижности до 1,5 раз без потери сохраняемости первоначальных

свойств наномодифицированных бетонных смесей по сравнению с немодифицированными составами.

В целом проведенные исследования свидетельствуют о существенном повышении подвижности бетонной смеси, полученной при совместном действии пластифицирующей добавки с наномодификатором.

Особое внимание уделяется исследованию влияния углеродных наночастиц на зону контакта между заполнителем и цементным камнем, которая является слабым звеном в бетоне. При обычных условиях граница раздела фаз характеризуется разрыхленной структурой. В случае применения НМ происходит полное заполнение межзернового пространства цементной пастой.

Также с помощью термокинетического анализа удалось выявить влияние наномодифицированной добавки на процесс твердения цементных композитов. При этом полученные результаты в совокупности с изучением реологических параметров укладываемых и уплотняемых смесей подтверждают рабочую гипотезу о действии углеродных наночастиц фуллероидного типа как активных компонентов. Известно, что в наночастицах значительное число атомов находится на поверхности, и их доля растет с уменьшением размера

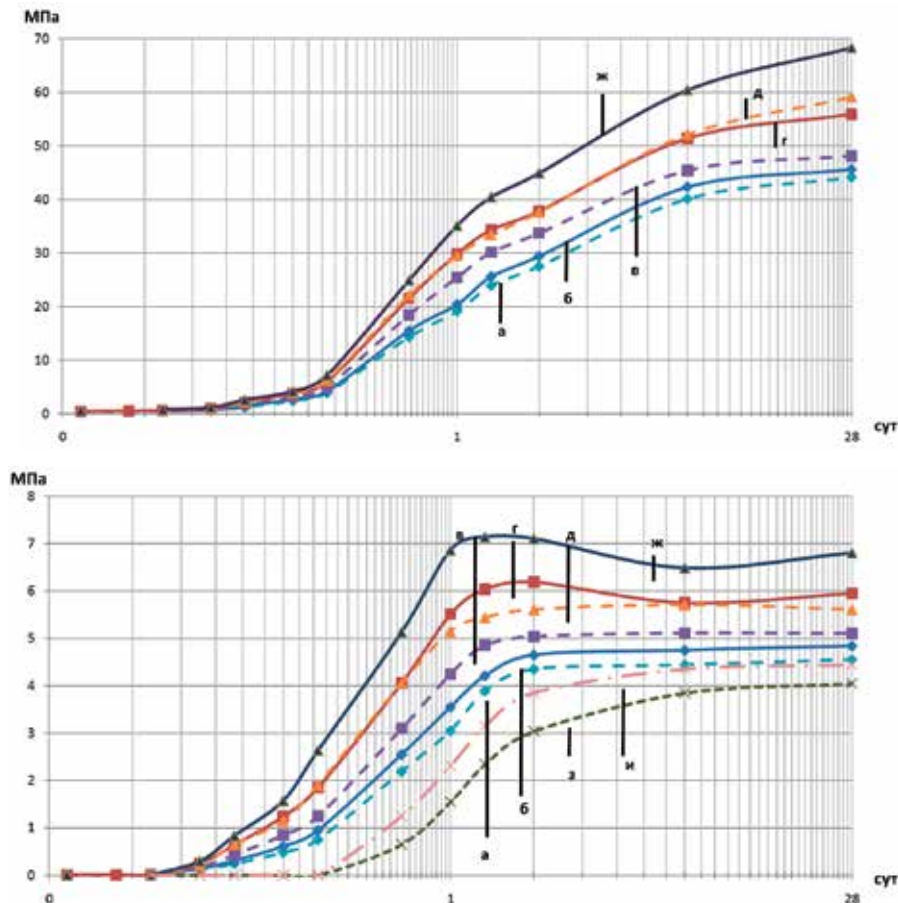


Рис. 1. Кинетика набора предела прочности при сжатии (вверху) и предела прочности при изгибе (внизу)
 а – Ц=350 кг без НМ; б – Ц=350 с НМ; в – Ц=400 кг без НМ;
 г – Ц=400 с НМ; д – Ц=470 кг без НМ; ж – Ц=470 с НМ;
 з – Ц=400 кг П4 без НМ; и – Ц=400 П4 с НМ.

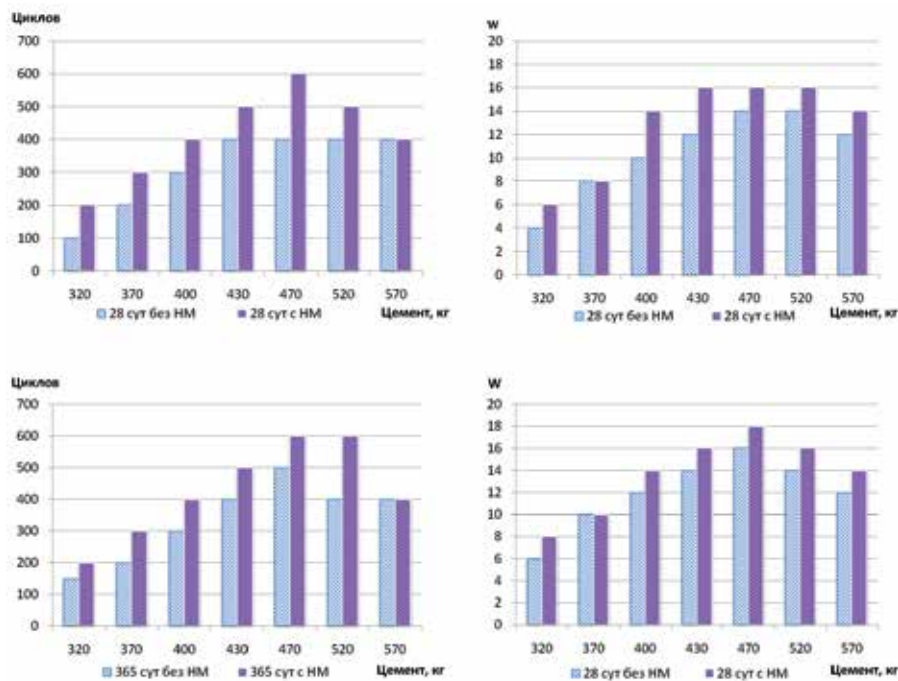


Рис. 2. Изменение марок по морозостойкости (слева) и водонепроницаемости (справа) бетона с разным расходом цемента при введении наномодифицированной добавки

частиц. Соответственно увеличивается вклад поверхностных атомов в энергию системы. Отсюда возникает

и ряд термодинамических следствий. С размером, влияющим на реакционную способность, связаны и та-

кие свойства частиц, как изменение температуры полиморфных превращений, увеличение растворимости, сдвиг химического равновесия. Одновременно наноструктуры проявляют роль дополнительных центров зародышеобразования кристаллоидратов, способствующих ускорению процесса гидратации и упрочнению контактного слоя на границе раздела фаз [11]. Все это приводит к формированию более однородной структуры цементного камня в присутствии наномодифицированной добавки при этом одновременно снижается средний размер пор.

Дальнейшие исследования [12] подтвердили перспективность применения наноструктурного модифицирования не только в подвижных, но и в малоподвижных бетонных смесях, применяемых в конструкциях, изготавливаемых по безопалубочной технологии формирования, к которым предъявляются повышенные требования по долговечности, что в настоящее время особенно актуально для дорожного строительства (рис. 1, 2).

Очевидно, что углеродные наночастицы обеспечивают улучшенное сцепления на границе контактного слоя цементного камня с заполнителем, играя роль армирующего материала, создающего пространственную фрактальную структуру, и, как следствие, повышение не только прочности материала, но и всех физико-механических характеристик материала, влияющих на его долговечность.

Примером опытно-промышленной апробации метода наномодифицирования является оптимизация составов бетона В40Вtb4,4П1F₂200 и В40Вtb4,8П2F₁200W12 для устройства аэродромного покрытия на объекте «Центр бизнес-авиации» (на территории аэропорта «Пулков»). Эффективность данного метода была подтверждена и при бетонировании части дорожной плиты причала контейнерного терминала во время ремонтных работ на участках дорожных плит объекта «Первый контейнерный терминал» по адресу Санкт-Петербург, Дорога на Турхтанские острова, д. 16 (рис. 3).

Также особое внимание было уделено подбору состава бетона В35П1F₁300 и исследованию влияния агрессивных условий эксплуатации при устройстве разделительной полосы ограждения на участке строи-



Рис. 3. Ремонт дорожной плиты причала контейнерного терминала (слева) и аэродромного покрытия на территории аэропорта «Пулково» (справа) с применением наномодифицированных бетонных смесей

тельства трассы М-20 от Волхонского шоссе до пос. Дони общей протяженностью более 10 км (рис. 4).

По результатам данных исследований отмечено положительное влияние на технологические характеристики бетонной смеси. Для оценки влияния НМ на долговечность конструкции были проведены натурные испытания физико-механических характеристик бетона конструкции ограждения через испытания кернов, отобранных на разных участках ограждения после двух лет эксплуатации. Согласно полученным данным, использование НМ не только положительно сказалось на характеристиках морозостойкости и водонепроницаемости участков конструкции (рис. 5), но и увеличило сопротивляемость бетона агрессивному воздействию внешней среды, о чем свидетельствует повышение показателя химической стойкости при испытании образцов, находящихся в растворе серной кислоты ($pH = 5$) в течение 360 суток.



Рис. 4. Дорожное ограждения трассы М-20 из наномодифицированных бетонных смесей после двух лет эксплуатации в агрессивных условиях

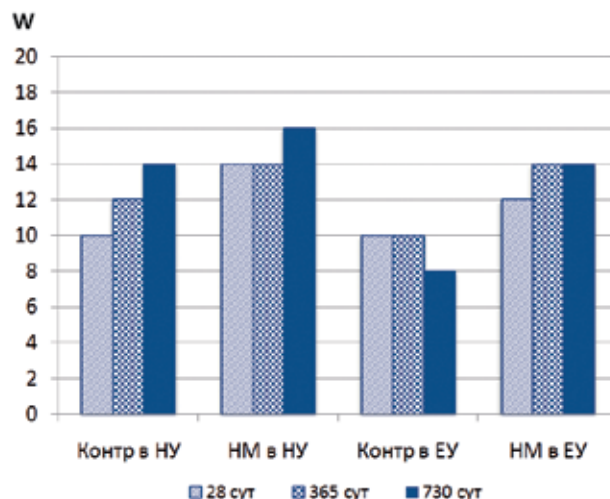
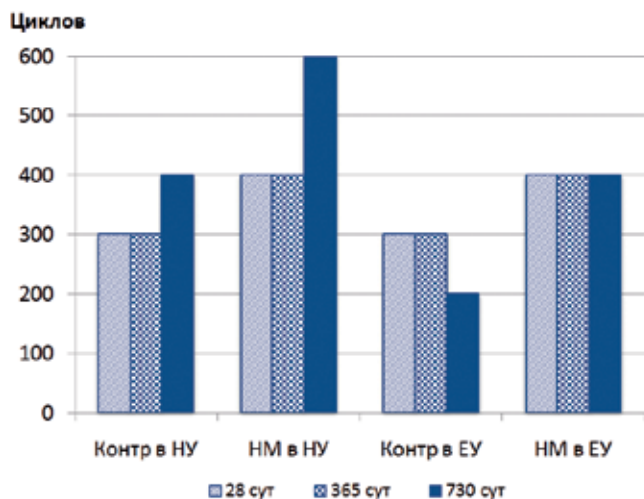


Рис. 5. Результаты испытаний образцов на морозостойкость (слева) и водонепроницаемость (справа) в различном возрасте при хранении их в нормальных условиях (НУ) и взятых из конструкции (ЕУ)

В целом отмечено уменьшение количества технологических дефектов конструкции при устройстве дорожного ограждения.

Анализ результатов испытаний бетонов, изготовленных из наномодифицированных бетонных смесей при постоянном водоцементном отношении с сокращенным расходом добавки и цемента, свидетельствует о повышении прочности до 10–15 % по сравнению с контрольным составом. При этом водонепроницаемость возрастает на 2–3 ступени, а морозостойкость – на 1–3 марки.

Установлено, что эффект от применения наномодификатора в большей мере проявляется у бетонов с повышенными функциональными требованиями: класс бетона по прочности на сжатие не ниже В30, марка по водонепроницаемости – не ниже W10, по морозостойкости – не ниже F₁200.

Настоящая работа выполнена в соответствии с планом НИР №7.546.2011 «Развитие фундаментальных основ и практических принципов получения строительных конструкций повышенной эксплуатационной надежности и безопасности (применительно к уникальным зданиям и сооружениям)» по государственному заданию (рег. № 01201257464).

Литература

1. Бальмаков М. Д. Наноконпозиционное материаловедение / М. Д. Бальмаков, Ю. В. Пухаренко // Вестн. гражданских инженеров. 2005. №3 (4). С. 53–57.
2. Баженов Ю. М. Техничко-экономические основы практической нанотехнологии в строительном материаловедении / Ю. М. Баженов, Е. В. Королев // Региональная архитектура и строительство. 2008. № 2. С. 3–9.
3. Жданюк С. А. Нанотехнологии в строительном материаловедении: реальность и перспективы / С. А. Жданюк и др. // Вестн. БНТУ. 2009. № 3. С. 5–22.
4. Шейкин А. Е. Цементные бетоны высокой морозостойкости / А. Е. Шейкин, Л. М. Добшиц. Л.: Стройиздат, Ленингр. отд., 1989. 128 с.
5. Староверов В. Д. Некоторые проблемы оценки качества вибропрессованных элементов мощения / В. Д. Староверов, Е. А. Маслова // ПроМощение. 2011. № 3.
6. Ковалева А. Ю. Опыт промышленного применения наномодифицированных бетонных смесей / А. Ю. Ковалева, И. У. Аубакирова, В. Д. Староверов // Вестн. гражданских инженеров. 2008. №3 (16). С. 74–76.
7. Летенко Д. Г. Фуллеренол-d. Некоторые свойства и возможное техническое использование / Д. Г. Летенко, В. А. Никитин, А. Р. Бирюков, К. Н. Семенов, Ю. В. Пухаренко, Н. А. Чарыков // Вестн. гражданских инженеров. 2010. № 4 (25). С. 120–130.
8. Пухаренко Ю. В. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей / Ю. В. Пухаренко, В. А. Никитин, Д. Г. Летенко // Строительные материалы – Наука. 2006. № 8. С. 11–13.
9. Пухаренко Ю. В. Модифицирование цементных композитов смешанным нанотуголеродным материалом фуллероидного типа / Ю. В. Пухаренко, И. У. Аубакирова, В. А. Никитин, Д. Г. Летенко, В. Д. Староверов // Технология бетонов. 2013. № 12 (89). С. 13–15.
10. Староверов В. Д. Структура и свойства наномодифицированного цементного камня: автореф. дис. ... канд. техн. наук (05.23.05). СПб.: СПбГАСУ, 2009. 17 с.
11. Пухаренко Ю. В. О влиянии углеродных фуллероидных наночастиц на тепловыделение цементного теста / Ю. В. Пухаренко, Д. И. Рыжов // Вестн. гражданских инженеров. 2013. № 4 (39). С. 156–161.
12. Рыжов Д. И. О долговечности бетонов из наномодифицированных смесей / Д. И. Рыжов // Вестн. гражданских инженеров. 2013. № 2 (37). С. 146–151.



ФОТО: СЕРГЕЙ ТЮРИН