

УДК 666.972

ТОЛМАЧЕВ Сергей Николаевич, д-р техн. наук, доц. каф. технологии дорожно-строительных материалов, Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет;

ул. Петровского, 25, г. Харьков, Украина, 61002, Tolmach_serg@mail.ru;

БЕЛИЧЕНКО Елена Анатольевна, канд. техн. наук, научный сотрудник каф. технологии дорожно-строительных материалов, Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет; ул. Петровского, 25, г. Харьков, Украина, 61002, Belichenko_khadi@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ

В статье рассмотрены технологические особенности изготовления дорожных цементных бетонов с углеродными наночастицами. Проведены исследования по определению влияния УНЧ на свойства цементного теста и мономинералов цементного клинкера. Разработана методика определения подвижности и вязкости цементного теста под действием вибрации. Показано, что при оптимальном содержании УНЧ в цементном тесте наблюдается увеличение его подвижности и снижение вязкости. Введение УНЧ в цементное тесто способствует удлинению его сроков схватывания. Проведены исследования электрокинетического потенциала (ξ – потенциала) суспензий цемента и мономинералов цементного клинкера с УНЧ. Показано, что введение УНЧ в суспензии мономинералов цементного клинкера трехкальциевого алюмината (C_3A) и четырехкальциевого алюмоферрита (C_4AF) приводит к резкому увеличению электроотрицательности и изменению знака ξ – потенциала этих мономинералов на противоположный.

Установлено влияние углеродных наночастиц на механические и структурные характеристики цементного камня и бетонов с УНЧ. Показано, что эффективность влияния УНЧ на процессы структурообразования снижается при переходе от субмикроуровня к микроуровню и далее мезо- и макроуровню. Эффективность влияния УНЧ зависит от способа уплотнения бетонных смесей: уплотнение жестких смесей прессованием или вибропрессованием приводит к большим приростам прочности при введении УНЧ, чем виброуплотнение подвижных смесей в 2 раза.

Проведены электронно-микроскопические исследования структуры виброуплотненных и прессованных бетонов и цементного камня. Показано, что в структуре бетона с УНЧ наблюдаются пространственные каркасы, вокруг

и внутри которых происходит кристаллизация новообразований, что интенсифицирует процессы структурообразования. У бетонов с УНЧ преобладает плотная структура, граница по зоне контакта между цементным камнем и заполнителем размыта, структура равномерная и плотная, пористость растворной части незначительна, представлена микропорами. Применение УНЧ улучшает эксплуатационные свойства бетона: увеличивается морозостойкость, снижается водопоглощение и истираемость

Ключевые слова: углеродные наночастицы, мономинералы цементного клинкера, электрокинетический потенциал, цементное тесто, распыл конуса цементного теста, вязкость цементного теста, цементный бетон.

DOI:dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-5-13-29

Некотрые специалисты считают, что нанотехнологии могут совершить революцию в строительном материаловедении. С помощью нанотехнологий можно не только улучшить качество строительных материалов, но и создать принципиально новые по своим характеристикам и свойствам материалы. Например, можно получить современный высокофункциональный бетон (High Performance Concrete) с высокими эксплуатационными свойствами, прочностью, долговечностью, низкой истираемостью, надежными защитными свойствами по отношению к стальной арматуре. Согласно расчетам, такой бетон может существовать до 500 лет. Для его создания необходимо применять ультрадисперсные, наноразмерные частицы.

Исследования по применению наночастиц в строительном материаловедении представлены в многочисленных научных статьях [1–12], монографиях [13, 14], материалах конференций [12, 15–18]. В России, например, разработана и утверждена программа по развитию и внедрению наноматериалов и нанотехнологий. Целью таких программ является создание нанопромышленности путем развития технологической инфраструктуры, использования прикладных и фундаментальных исследований, подготовки научно-инженерных кадров. В общем смысле нанотехнологии включают в себя создание и использование материалов, функционирование которых определяется «наноструктурой», т.е. упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм [19]. Молекулярный нанокластер представляет собой упорядоченную простран-

ственную структуру, связанную посредством сил молекулярного взаимодействия.

Объектом успешного применения наночастиц являются электронная техника, информационные технологии, микробиология, медицина и др. Однако применение нанотехнологий в строительном материаловедении все еще находится на начальном этапе развития. Отсутствует единый взгляд на процессы структурообразования строительных композитов в присутствии различных видов наночастиц. До сих пор отсутствует единый подход к механизмам действия наночастиц в строительных композитах. Это относится также и к цементным композитам.

Целью исследований, проводимых в этом направлении в Харьковском национальном автомобильно-дорожном университете на кафедре технологии дорожно-строительных материалов, являются: изучение закономерностей влияния наночастиц на процессы структурообразования и свойства дорожных цементных бетонов.

В исследованиях применяли следующие материалы: цемент ПЦ I–500Н Балаклейского цементного комбината, кварцевый песок с модулем крупности $M_{кр} = 2,4$ мм, гранитный щебень фр. 5–10 мм и 10–20 мм, углеродные наночастицы (УНЧ) размером $10^{-7} \dots 10^{-8}$ м в виде малоцентрированной водной суспензии (гидрозоля), получаемой путем ультразвукового диспергирования коксовой пыли в воде. Метод синтеза водной суспензии разработан в Украинском государственном научно-исследовательском углехимическом институте [20]. Концентрация УНЧ составляет 0,9 г/литр. Получаемые таким образом водные суспензии УНЧ вводили в воду затворения цементных бетонов.

Исследования по влиянию УНЧ на свойства цементного теста показали, что время начала схватывания цементного теста с содержанием УНЧ 0,0225% от массы цемента удлиняется на 45 мин. по сравнению с цементным тестом контрольного состава без УНЧ (табл. 1). Конец схватывания цементного теста контрольного состава наступает через 4 часа 20 мин. Время конца схватывания цементного теста с УНЧ наступает через 5 час. 35 мин., т.е. удлиняется на 1 час 15 мин. по сравнению с контрольным составом. Это говорит о том, что у цементного теста с УНЧ повышается электроотрицательность положительно заряженных частиц цемента, что препятствует их коагуляции и замедляет процессы гидролиза и гидратации.

Таблица 1

Сроки схватывания цементного теста

№ п/п	Состав	Время начала схватывания	Время конца схватывания
1	Контрольный состав	2 ч. 55 мин.	4 ч. 20 мин.
2	УНЧ 0,0225 % от тц	3 ч. 40 мин.	5 ч. 35 мин.

Определение электрокинетического потенциала (ξ – дзета-потенциала) проводили по методике [21], основанной на явлении электрофореза с помощью прибора Чайковского. Исследования показали, что исходное сырье, коксовая пыль, из которой выделяют наночастицы, имеет отрицательный ξ – потенциал, который равен – 42,71 мВ (табл. 2). При последующем диспергировании исходного сырья и выделения высокодисперсных углеродных наночастиц в гидрозоль электрокинетический потенциал этих частиц увеличивается в сторону электроотрицательности в 2 раза.

Таблица 2

Электрокинетический потенциал исходного сырья

№ п/п	Исследуемое вещество	ξ – потенциал, мВ
1	Коксовая пыль	– 42,71
2	Гидрозоль с УНЧ	– 84,87

Дальнейшие исследования показали, что в суспензии цемента величина ξ – потенциала равна – 21,8 мВ (табл. 3). При введении в суспензию УНЧ величина ξ – потенциала возрастает и становится равной – 19,7 мВ. В суспензии алита (C_3S) величина его ξ – потенциала равна – 99,74 мВ. При введении в суспензию УНЧ знак ξ – потенциала остается отрицательным, а его величина возрастает и достигает значения – 46,68 мВ. В суспензии белита (C_2S) ξ – потенциал равен – 53,25 мВ, и так же при введении УНЧ увеличивается до уровня – 22,40 мВ. Таким образом, у алита и белита, имеющих отрицательный ξ – потенциал, наблюдается повышение величины ξ – потенциала при введении УНЧ. У обоих мономинералов цементного клинкера знак ξ – потенциала отрицательный и с введением в их состав УНЧ не изменяется.

В суспензии трехкальциевого алюмината знак ξ – потенциала положительный, и его значение равно +38,79 мВ. С введением УНЧ в су-

Таблица 3

**Влияние УНЧ на электрокинетический потенциал суспензий цемента
и мономинералов цементного клинкера**

Исследуемое вяжущее	Состав	ξ – потенциал, мВ	$ \Delta \xi $, мВ
Цемент	Контрольный состав	– 21,8	2,1
	С 0,0225 % УНЧ	– 19,7	
Алит (C_3S)	Контрольный состав	– 99,74	53,06
	С 0,0225 % УНЧ	– 46,68	
Белит (C_2S)	Контрольный состав	– 53,25	30,85
	С 0,0225 % УНЧ	– 22,40	
Трехкальциевый алюминат (C_3A)	Контрольный состав	+ 38,79	85,51
	С 0,0225 % УНЧ	– 46,72	
Четырехкальциевый алюмоферрит (C_4AF)	Контрольный состав	+ 64,12	116,92
	С 0,0225 % УНЧ	– 52,80	

спензию трехкальциевого алюмината наблюдается изменение знака ξ – потенциала на отрицательный, и его величина становится равной – 46,72 мВ. В суспензии четырехкальциевого алюмоферрита (C_4AF) знак ξ – потенциала положительный, а величина равна +64,12 мВ. При введении в суспензию УНЧ наблюдается изменение знака ξ – потенциала на отрицательный, и его величина становится равной – 52,80 мВ.

Очевидно, что введение УНЧ в состав мономинералов цементного клинкера трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита приводит к резкому увеличению электроотрицательности суспензий с содержанием УНЧ 0,0225% от массы вяжущего. Наибольшее изменение ξ – потенциала по абсолютному значению наблюдается для имеющих начальный положительный ξ – потенциал минералов трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита 85,51 мВ и 116,92 мВ соответственно.

С целью определения влияния УНЧ на реологические свойства цементного теста был разработан метод определения подвижности (распыла конуса) и вязкости цементного теста под действием вибрации [22]. В табл. 4 приведены результаты определения подвижности цементного теста (распыла конуса) при воздействии вибрации в зависимости от содержания УНЧ при водоцементном отношении 0,28.

Таблица 4

**Результаты определения подвижности и вязкости цементного теста
в зависимости от содержания УНЧ**

№ п/п	Концентрация УНЧ в гидрозоле, г/литр	Содержание УНЧ в цементном тесте, % от $m_{ц}$	Распływ конуса, R_k см	Вязкость η , Па · с
1	0	0	11,2	6,2
2	0,013	0,0045	11,7	6,0
3	0,075	0,0225	14,0	5,0
4	0,3	0,09	12,2	5,7
5	0,6	0,18	12,2	5,7
6	0,9	0,27	12,2	5,7

Введение УНЧ в количестве 0,0225% от массы цемента приводит к увеличению расплыва конуса с 11,2 см до 14,0 см (табл. 4). Аналогичным образом изменяется и вязкость цементного теста с минимумом также при содержании УНЧ 0,0225% от массы цемента.

Исследование физико-механических свойств цементного камня с оптимальным содержанием УНЧ 0,0225% от массы цемента (что соответствует 0,075 г/л) показали, что прочность виброуплотненного камня возрастает в 1,5–1,9 раз, а прессованного – в 1,5 раза по сравнению с контрольным составом.

Исследования, проведенные на растровых электронных микроскопах JSM-840 и JSM-6390 показали, что для виброуплотненного цементного теста контрольного состава (рис. 1 а) характерна рыхлая крупнокристаллическая структура с хаотическим расположением кристаллических сростков. Очевидно наличие пор разного диаметра. Для составов с расходом УНЧ 0,0225% от массы цемента (рис. 1 б) характерна мелкокристаллическая структура с более плотными новообразованиями и равномерно распределенными порами меньшего радиуса. Это свидетельствует о большей степени закристаллизованности структуры цементного камня с УНЧ. Аналогичная закономерность наблюдается и для цементного теста, уплотненного прессованием (рис. 2 а, б). При большем увеличении видно, что в цементном камне наночастицы способны собираться в пространственно упорядоченные, удлиненные и цепочкоподобные структуры (рис. 3 б), образуя пространственный каркас, который в дальнейшем зарастает новообразованиями.

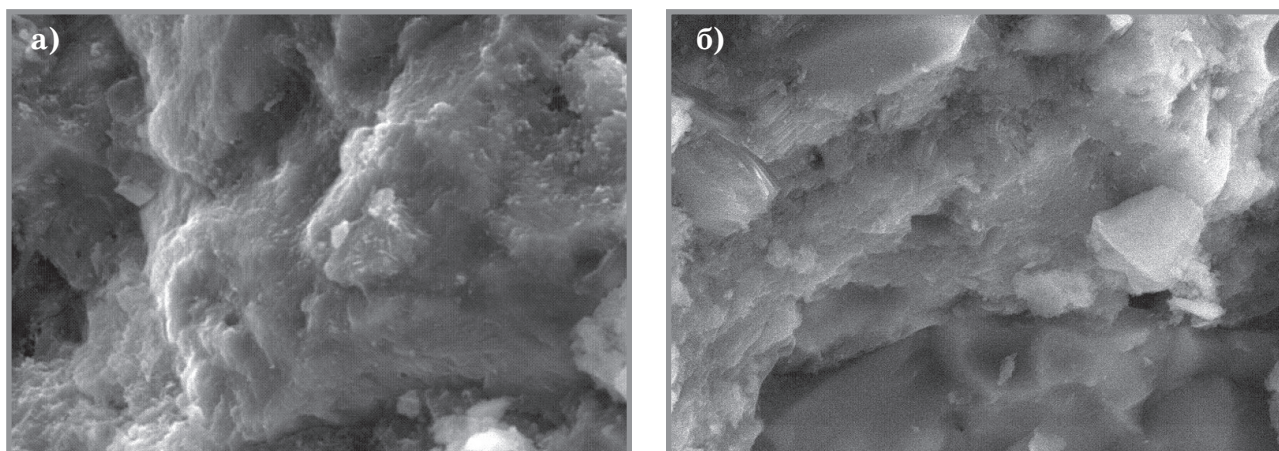


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение виброуплотненного цементного камня (увеличение $\times 3000$): а) контрольный состав; б) с содержанием УНЧ 0,0225% от массы цемента

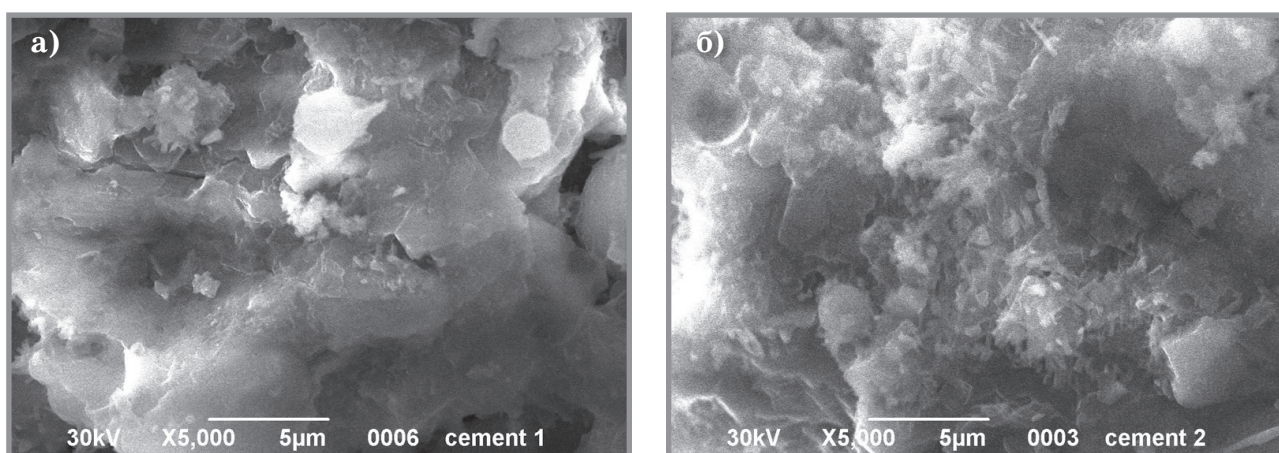


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение прессованного цементного камня (увеличение $\times 5000$): а) контрольный состав; б) состав с содержанием УНЧ 0,0225% от массы цемента

Исследование физико-механических свойств виброуплотненных растворов состава Ц:П = 1:2 с содержанием УНЧ 0,0225% от массы цемента (что соответствует 0,075 г/л) показали, что к 28 суткам естественного твердения прочность при изгибе возрастает в 1,44 раза, а при сжатии в – 1,41 раз по сравнению с контрольными составами. Для растворов состава Ц:П = 1:3 с тем же количеством УНЧ прочность при изгибе к 28 суткам твердения после ТВО увеличивается в 1,27 раз, а при сжатии – в 1,3 раза по сравнению с контрольным составом. Можно сказать,

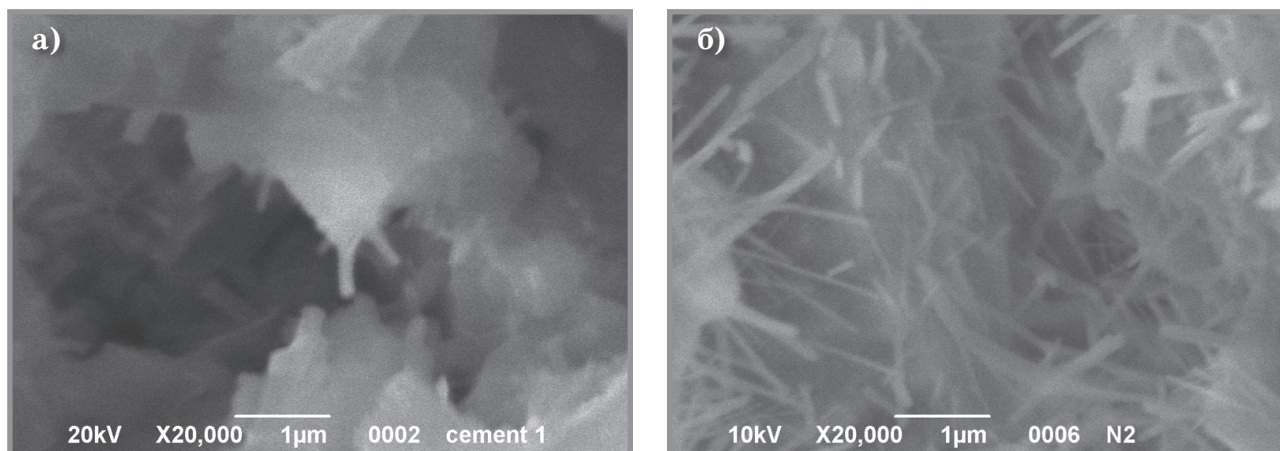


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение прессованного цементного камня (увеличение $\times 20000$): а) контрольный состав; б) состав с содержанием УНЧ 0,0225% от массы цемента

что с появлением в цементном композите заполнителя и увеличением его количества эффективность применения наночастиц снижается. Оптимальным расходом УНЧ для растворов, уплотненных прессованием, является 0,0225% от массы цемента. Прочность растворов к 28 суткам естественного твердения возрастает в 1,34 раза, а при ТВО – в 1,54 раза.

Эффективность применения УНЧ зависит от способов уплотнения бетонных смесей. При уплотнении прессованием эффективность применения УНЧ возрастает для более грубых структурных уровней – цементно-песчаного раствора и мелкозернистого бетона. В этом случае физико-химическая активация усиливается механическим воздействием – созданием плотной упаковки частиц всех размеров на всех структурных уровнях.

Проводили исследования по применению УНЧ в технологии виброуплотненных мелкозернистых бетонов естественного твердения. На 28 сутки наблюдается максимум в области содержания УНЧ 0,0225% от массы цемента, прочность возрастает в 1,27 раз по сравнению с контрольным составом. Оптико-микроскопические исследования виброуплотненного бетона (рис. 4 а) показали, что в контрольном составе зона контакта, прилегающая к заполнителю, более рыхлая с большим количеством пор разного диаметра (преобладает макропористость). Для состава с УНЧ в количестве 0,075 г/л (что соответствует 0,0225% УНЧ от массы цемента) преобладает плотная структура, пористость растворной части незначительна, представлена микропорами (рис. 4 б). Граница

С.Н. ТОЛМАЧЕВ, Е.А. БЕЛИЧЕНКО Особенности влияния углеродных наночастиц на реологические свойства...

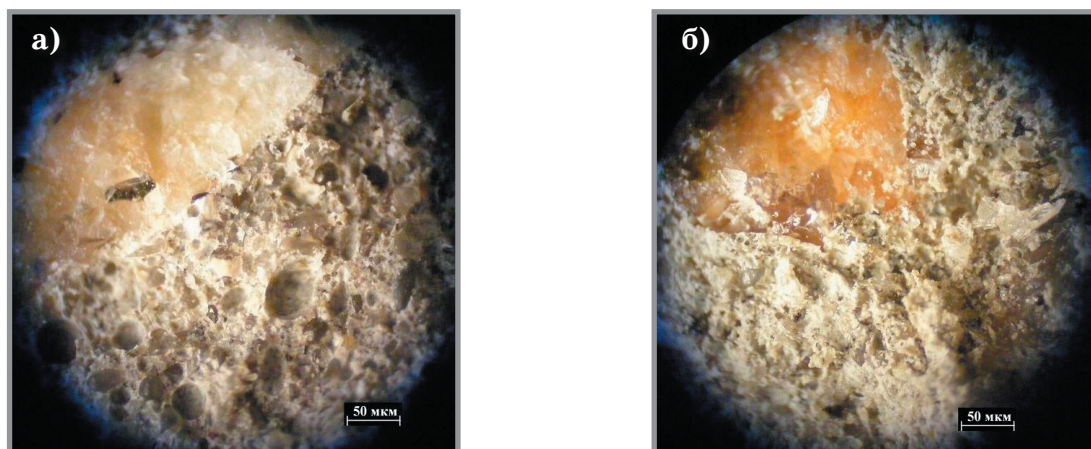


Рис. 4. Оптико-микроскопические исследования цементного бетона (увеличение $\times 32$): а) контрольный состав; б) состав с содержанием УНЧ 0,0225% от массы цемента

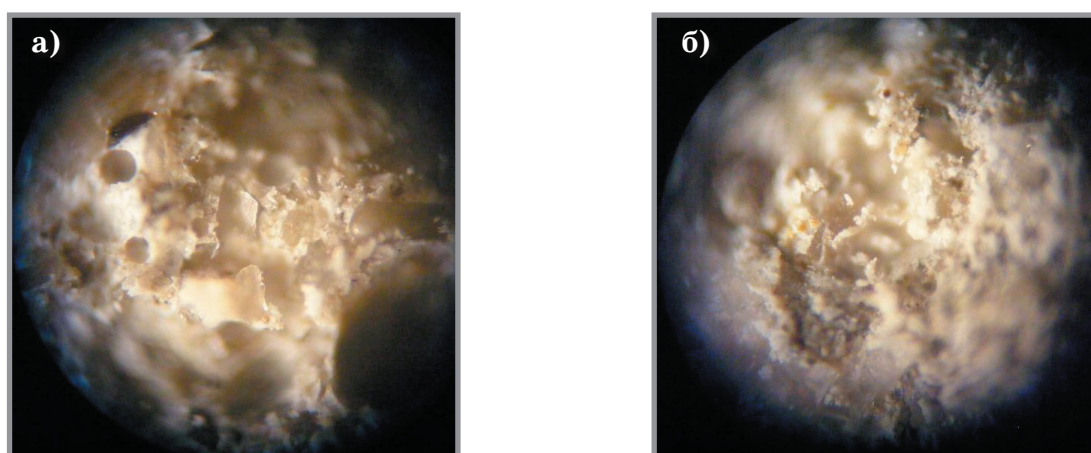


Рис. 5. Оптико-микроскопические исследования цементного бетона (увеличение $\times 100$): а) контрольный состав; б) состав с содержанием УНЧ 0,0225% от массы цемента

зоны контакта размыта, что свидетельствует о ее высокой прочности. При большем увеличении (рис. 5 б) можно отметить, что пористость растворной части бетонов с УНЧ незначительна, преобладают микропоры. Граница по зоне контакта между цементным камнем и заполнителем размыта, структура равномерная и плотная. В отличие от этого, в контрольном составе (рис. 5 а) очевидны крупные дефекты и поры, в том числе в зоне контакта с кварцевыми частицами мелкого заполнителя.

Электронно-микроскопические исследования виброуплотненного

С.Н. ТОЛМАЧЕВ, Е.А. БЕЛИЧЕНКО Особенности влияния углеродных наночастиц на реологические свойства...

цементного бетона показали (рис. 6), что при увеличении $\times 1000$ в контрольном составе четко обозначена граница раздела фаз в зоне контакта «цементный камень – заполнитель», что свидетельствует о плохом контакте между ними (рис. 6 а). Имеется большое количество пор разного размера. Для составов с УНЧ при увеличении $\times 1000$ очевидна более плотная мелкопористая структура растворной части (рис. 6 б). Граница зоны контакта между заполнителем и цементным камнем размыта. Это все свидетельствует о большей степени закристаллизованности структуры бетона с УНЧ, что обуславливает большую прочность бетона при их наличии. При более детальном исследовании порового пространства бетона видно (увеличение $\times 2000$), что пора бетона, не содержащего УНЧ (рис. 6 в), представляет собой глубокое пространство, внутри и во-

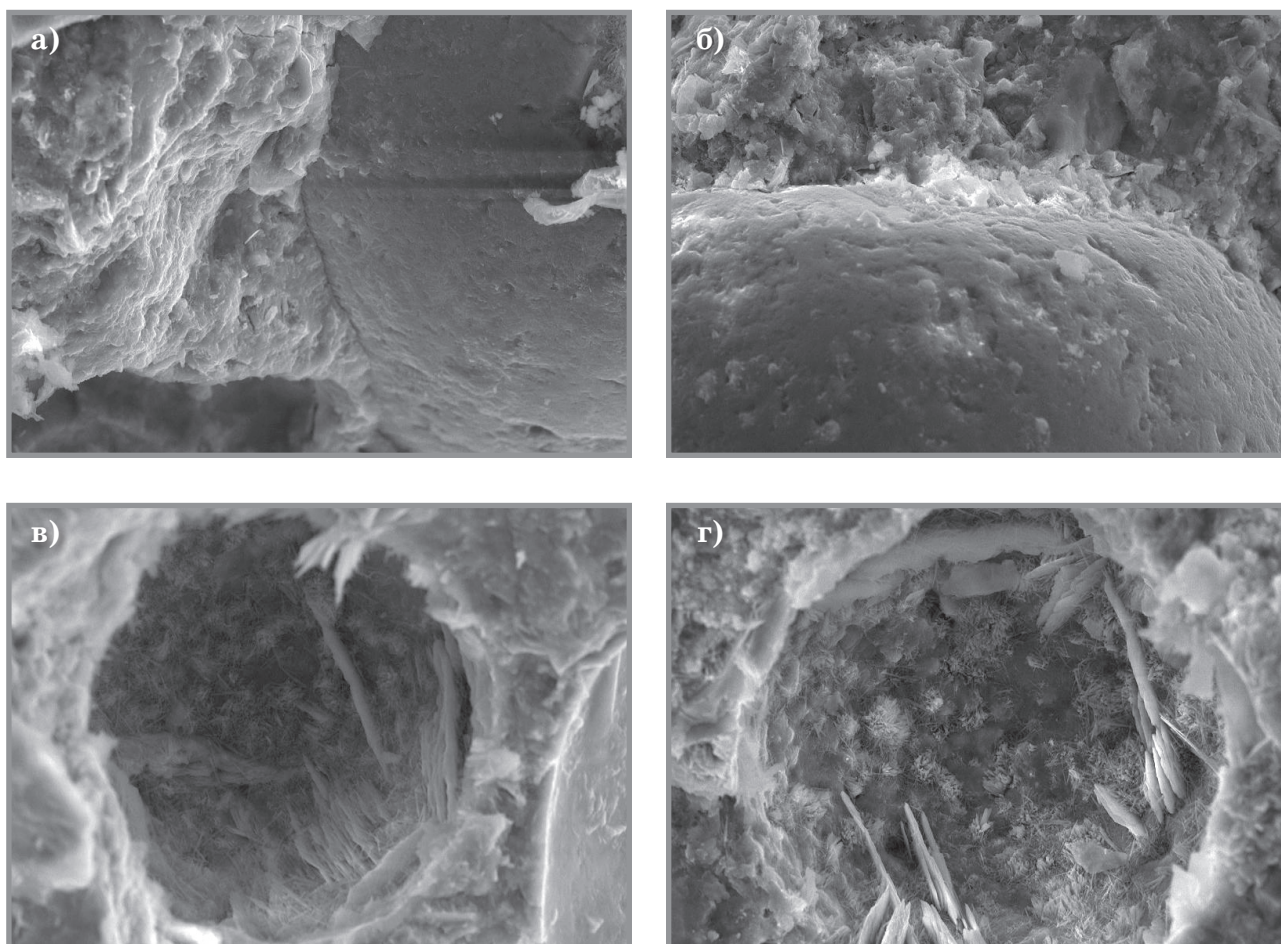


Рис. 6. Электронно-микроскопические исследования виброуплотненного мелкозернистого бетона: а, в) контрольный состав; б, г) с содержанием УНЧ 0,0225% от массы цемента

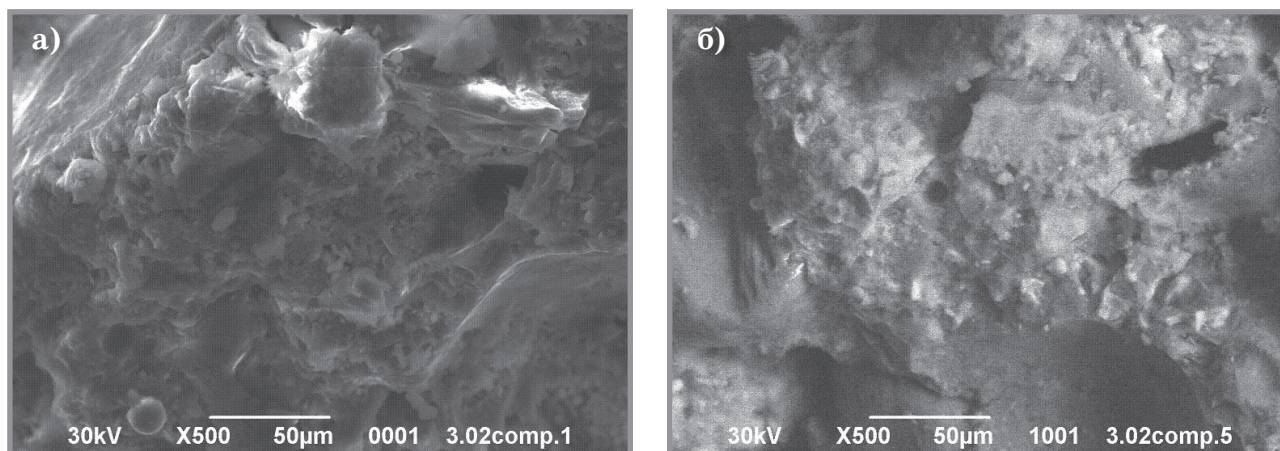


Рис. 7. Электронно-микроскопические исследования прессованного мелкозернистого бетона: а) контрольный состав; б) состав с содержанием УНЧ 0,0225% от массы цемента

круг которого заметны преобладающие кристаллы этtringита и незначительное количество новообразований гидросиликатов. Пора бетона с УНЧ более интенсивно зарастает мелкокристаллическими новообразованиями (рис. 6 г), которые представлены в основном плотными мелкокристаллическими сростками гидросиликатов и незначительным количеством игольчатых кристаллов этtringита (увеличение $\times 2000$). Такие же сростки отмечены вокруг поры.

Аналогичная закономерность наблюдается и для прессованных мелкозернистых бетонов естественного твердения (рис. 7). Для контрольного состава прессованного мелкозернистого цементного бетона (рис. 7 а) характерна пористая рыхлая структура. Для составов с УНЧ (рис. 7 б) очевидна более плотная мелкокристаллическая структура.

Таким образом, приведенные данные микроскопических исследований свидетельствуют о большей степени закристаллизованности структуры бетона с УНЧ. Это характерно как для зоны контакта «цементный камень-заполнитель», так и для порового пространства, что обуславливает большую прочность бетона с такими частицами.

Изучение эксплуатационных свойств бетонов с УНЧ показало, что повышается не только прочность, но также снижает водопоглощение (до 36%) и истираемость (до 33%), повышается морозостойкость (на 1–2 марки). Отмечено, что улучшение свойств бетонов с УНЧ связано также и с увеличением подвижности бетонной смеси и изменением вибровязкости, что позволяет лучше уплотнить цементный композит.

Выводы

1. Установлено, что УНЧ в силу своей электроотрицательности адсорбируются преимущественно на положительно заряженных мономинералах цементного клинкера: трехкальциевом алюминате (C_3A) и четырехкальциевом алюмоферрите (C_4AF), о чем свидетельствует резкое увеличение электроотрицательности и изменение знака ξ – потенциала этих мономинералов на противоположный.

2. Разработана методика определения подвижности и вязкости цементного теста под действием вибрации, на которую получен патент Украины. Показано, что введение УНЧ в цементное тесто приводит к увеличению его подвижности и снижению вязкости на 25% по сравнению с контрольными составами. Установлено, что для цементного теста с УНЧ время начала схватывания удлиняется на 45 мин., а время конца схватывания – на 1 час 15 мин.

3. Проведены оптические и электронно-микроскопические исследования структуры цементного камня и бетона с УНЧ, показывающие, что для бетона с УНЧ характерна более мелкокристаллическая структура с плотными новообразованиями. Экспериментально показано, что в структуре бетона с УНЧ наблюдаются пространственные каркасы, вокруг и внутри которых происходит кристаллизация новообразований, что интенсифицирует процессы структурообразования.

4. Установлено, что эффективность влияния УНЧ на процессы структурообразования снижается при переходе от субмикроуровня к микроуровню и далее мезо- и макроуровню. Показано, что прочность цементного камня с УНЧ возрастает в 1,5–1,9 раз, прочность растворов увеличивается в 1,3–1,4 раза, а прочность бетонов возрастает в 1,25–1,35 раза по сравнению с контрольными составами. Установлено, что уплотнение жестких смесей прессованием или вибропрессованием приводит к большим приростам прочности при использовании УНЧ, чем виброуплотнение подвижных смесей в 2 раза.

5. Доказано, что применение УНЧ улучшает эксплуатационные свойства бетона: морозостойкость увеличивается на 1...2 марки, водопоглощение снижается на 30...36%, истираемость снижается на 32,6% по сравнению с составами без УНЧ.

Библиографический список:

1. Гусев Б.В. Проблемы создания наноматериалов и развития нанотехнологий в строительстве // Нанотехнологии в строительстве. – 2009. – Том 1, № 2. – С. 5–9. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_2_2009_RUS.pdf (дата обращения: 17 июля 2014 г.).
2. Баженов Ю.М., Королев Е.В. Техничко-экономические основы практической нанотехнологии в строительном материаловедении // Региональная архитектура и строительство. – 2008. – № 2(5). – С. 3–9.
3. Фаликман В.Р. Об использовании нанотехнологий и наноматериалов в строительстве. Часть 1. // Нанотехнологии в строительстве. – 2009. – Том 1, № 1. – С. 24–34. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_1_2009_RUS.pdf (дата обращения: 17 июля 2012 г.).
4. Королев Е.В. Основные принципы практической нанотехнологии в строительном материаловедении // Нанотехнологии в строительстве. – 2009. – Том 1, № 1. – С. 66–79. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_1_2009_RUS.pdf (дата обращения: 17 июля 2014 г.).
5. Комохов П.Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита // Строительные материалы. – 2006. – № 9. – С. 89–90.
6. Варшавский В. Углеродные волокна – эффективный наполнитель композиционных материалов в строительстве // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2010. – № 6. – С. 12–13.
7. Лукутцова Н.П. Наномодифицирующие добавки в бетон // Строительные материалы. – 2010. – № 9. – С. 101–104.
8. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Пудов И.А., Лушников А.А. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками // Строительные материалы. – 2011. – № 2. – С. 47–51.
9. Толчков Ю.Н., Михалёва З.А., Ткачёв А.Г. Модифицирование строительных материалов углеродными нанотрубками // Технологии бетонов. – 2012. – № 7–8. – С. 65–66.
10. Перфилов В.А., Аткина А.В., Кусмарцева О.А. Применение наноуглеродных трубок для повышения прочности пенобетонов с полимерными и базальтовыми фибровыми волокнами // Технологии бетонов. – 2012. – № 9–10. – С. 50 – 51.
11. Деревянко В.Н., Чумак А.Г., Ваганов В.Е. Влияние наночастиц на процессы гидратации полуводного гипса // Строительные материалы. – 2014. – № 7. – С. 22–24.
12. Sobolкина А., Mechtcherine V. Dispersion of carbon nanotubes and their influence on the mechanical properties of hardened cement paste // 18 Internationale Baustofftagung, 12–15 September 2012, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht. – Weimar, 2012. – V. 2.37.
13. Баженов Ю.М., Алимов Л.А., Воронин В.В. Структура и свойства бетонов с наномодификаторами на основе техногенных отходов. – М.: МГСУ, 2013. – 204 с.
14. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 316 с.

15. Лесовик В.С., Строкова В.В., Жерновой Ф.Е. Нанотехнологии в производстве цемента. Обзор направлений исследования и перспективы развития // Сб. докл. Междунар. научн.-практич. конф. «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии». – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2007. – Ч. 1. – С. 146–151.
16. Прудков Е.Н., Закуражнов М.С. Нанотехнологии в производстве цементных бетонов // Сб. докл. Междунар. научн.-практич. конф. «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии». – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2007. – Ч. 1. – С. 203–206.
17. Морозов Н.М. Применение нанотехнологий в современных бетонах // Материалы IV Международного Казанского инновационного нанотехнологического форума «Nanotech '2012». – Казань: Изд-во ГУП РТ «Татарстанский ЦНТИ», 2012. – С. 365–367.
18. Хузин А.Ф., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З. Влияние наномодифицированных добавок на основе углеродных нанотрубок на свойства цементных композиций // Материалы IV Международного Казанского инновационного нанотехнологического форума «Nanotech-2012». – Казань: Изд-во ГУП РТ «Татарстанский ЦНТИ», 2012. – С. 400–402.
19. Третьяков Ю.Д. Нанотехнологии. Азбука для всех. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 368 с.
20. Зеленский О.И., Шмалько В.М., Богатыренко С.И. Получение углеродных наноструктур из углей и продуктов коксования // Углекимический журнал. – 2010. – № 1–2. – С. 15–20.
21. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М. и др. Колоїдна хімія. Фізико-хімія дисперсних систем і поверхневих явищ. – Харків, Харк. держ. аграрн. ун-т ім. В.В. Докучаєва, 2001. – 219 с.
22. Толмачов С.М., Беліченко О.А. Спосіб визначення в'язкості цементного тіста // Патент України № 65900. – 2011.

Уважаемые коллеги!

При использовании материала данной статьи просим делать библиографическую ссылку на неё:

Толмачев С.Н., Беличенко Е.А. Особенности влияния углеродных наночастиц на реологические свойства цементного теста и технологические свойства мелкозернистых бетонов // Нанотехнологии в строительстве. 2014. – Том 6, № 5. – С. 13–29. – URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/ (дата обращения: ____).

Tolmachev S.N., Belichenko E.A. Features of the influence of carbonaceous nanoparticles on the rheological properties of cement paste and technological properties of the fine-grained concrete. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 5, pp. 13–29. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed ____). (In Russian).

УДК 666.972

TOLMACHEV Sergei Nikolaevich, Doctor of Engineering, Assistant Professor at the Chair of Technology of Road-building Materials, Kharkiv National Automobile and Highway University, 25, Petrovskogo str., Kharkov, Ukraine, 61002, Tolmach_serg@mail.ru

BELICHENKO Elena Anatolievna, Ph.D. in Engineering, Researcher at the Chair of Technology of Road-building Materials, Kharkiv National Automobile and Highway University, 25, Petrovskogo str., Kharkov, Ukraine, 61002, Belichenko_khadi@mail.ru

FEATURES OF THE INFLUENCE OF CARBONACEOUS NANOPARTICLES ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CEMENT PASTE AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF THE FINE-GRAINED CONCRETE

The article describes the technological features of the manufacture of cement concrete road with carbonaceous nanoparticles. The research was carried out to determine the influence of the carbonaceous nanoparticles (CNP) on the properties of cement paste and monominerals cement clinker. The method of determination of mobility and the viscosity of the cement paste due to vibration has been developed. It is shown that the optimal content of the CNP in the cement paste leads to increase of its mobility and reduced viscosity. Introduction of CNP into the cement paste helps to prolong the life setting. The investigations of zeta potential of the suspensions of the cement and cement clinker monominerals with CNP have been done. They showed that the introduction of the CNP into suspension monominerals cement clinker tricalcium aluminate (S_3A) and tetracalcium aluferrita (S_4AF) leads to dramatic increase of electronegativity and the change of the sign of the ξ – potential of these monominerals to the opposite.

The effect of carbonaceous nanoparticles on the mechanical and structural characteristics of the cement stone and concrete with CNP was determined. It is shown that the effectiveness of the impact of the CNP on the processes of structure decreases when shifting from submikrostructure to micro-structure and further to meso- and macrostructure. Efficacy of CNP depends on the concrete mixtures compaction method: hard mixture compression or vibropressing leads to two times larger increase in strength when introducing CNP than vibration compaction of moving mixtures.

The electron-microscopic studies of the structure of vibrocompacted and pressed cement stone and concrete have been done. One can observe that in the structure of concrete with CNP there are spatial frames inside and around which tumor crystallization takes place. That intensifies the processes of structure formation. Concrete with CNP can be characterized by prevailing dense structure, the scour boundary at the contact zone between the cement matrix and filler, uniform and dense structure, the porosity of the mortar is negligible and presented by micropores. Application of CNP improves the performance properties of concrete: increased frost resistance, reduced water absorption and abrasive.

Key words: carbonaceous nanoparticles, monominerals of the cement clinker, zeta potential, cement paste, slump flow of the cement paste, the viscosity of the cement paste, cement concrete.

DOI:dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-5-13-29

References:

1. *Gusev B.V.* Problems of nanomaterials and nanotechnology development in the construction. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2009, Vol. 1, no. 2, pp. 5–9. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed 25 September 2014). (In Russian).
2. *Bazhenov Yu.M., Korolev E.V.* Techno-economic bases of practical nanotechnology in construction materials. *Regional architecture and engineering*. 2008. № 2 (5). pp. 3–9. (In Russian).
3. *Falikman V.R.* On the use of nanotechnology and nanomaterials in construction. Part 1 *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2009, Vol. 1, no. 1, pp. 24–34. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed 25 September 2014). (In Russian).
4. *Korolev E.V.* The basic principles of practical nanotechnology in construction materials *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2009, Vol. 1, no. 1, pp. 66–79. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed 25 September 2014). (In Russian).
5. *Komohov P.G.* The sol-gel as the concept of nanotechnology cement composite. *Building Materials*. 2006. № 9. pp. 89–90. (In Russian)
6. *Warsawskij B.* Carbon fiber – an effective filler composite materials in construction. *Building materials, equipment, technologies of XXI century*. 2010. № 6. pp. 12–13. (In Russian).
7. *Lukuttsova N.P.* Nanomodifying concrete admixtures. *Building Materials*. 2010. № 9. pp. 101–104. (In Russian).
8. *Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A., Buryanov A.F., Pudov I.A., Lushnikova A.A.* Modification of cement concrete multi-layered carbon nanotubes. *Building Materials*. 2011. № 2. pp. 47–51. (In Russian)
9. *Tolchkov Y.N., Mikhaleva Z.A., Tkachev A.G.* Modification of building materials with carbon nanotubes. *Technology of concrete*. 2012. № 7–8. pp. 65–66. (In Russian).
10. *Perfilov V.A., Atkina A.V., Kusmartseva O.A.* Application of nanocarbon tubes to increase the strength of foam concrete with polymer fiber and basalt fiber. *Technology of concrete*. 2012. № 9–10. pp. 50–51. (In Russian).
11. *Derevjanko V.N., Chumak A.G., Vaganov V.E.* Effect of nanoparticles on the hydration process plaster of gypsum. *Building Materials*. 2014. № 7. pp. 22–24. (In Russian).
12. *Sobolkina A., Mechtcherine V.* Dispersion of carbon nanotubes and their influence on the mechanical properties of hardened cement paste. 18 Internationale Baustofftagung, 12–15 September 2012, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht. Weimar, 2012. V. 2.37.
13. *Bazhenov Yu.M., Alimov L.A., Voronin V.V.* Structure and properties of concrete with nanomodifiers based on technogenic waste. Moscow, Moscow State University of Civil Engineering, 2013, 204 p. (In Russian).
14. *Tkachev A.G., Zolotukhin I.V.* Apparatus and methods for the synthesis of solid state nanostructures. Moscow, «Publisher Mashinostroenie-1», 2007, 316 p. (In Russian).

15. *Lesovik V.S., Strokova V.V., Zhernovoi F.E.* Nanotechnology in the production of cement. Review of research directions and development prospects. Proc. International theoretical and practical conference. «Research, nano- and resource-saving technologies in the construction industry». Belgorod University BSTU V.G. Shukhov, 2007. Part 1, pp. 146–151. (In Russian).
16. *Prudkov E.N., Zakurazhnov M.S.* Nanotechnology in the production of cement concrete. Proc. International theoretical and practical conference «Research, nano- and resource-saving technologies in the construction industry». Belgorod Univ BSTU V.G. Shukhov, 2007. Part 1. pp. 203–206. (In Russian).
17. *Morozov N.M.* Application of nanotechnology in modern concretes. Proceedings of the IV International Kazan' innovative nanotechnological forum: «Nanotech'2012». Kazan University GUP RT «Tatarstan CSTI», 2012. pp. 365–367. (In Russian).
18. *Huzin A.F., Gabidullin M.G., Rakhimov R.Z.* Effect of nano-modified additives on the basis of carbon nanotubes on the properties of cement compositions. Proceedings of the IV International Kazan' innovative nanotechnology forum: «Nanotech'2012». Kazan. Univ. GUP RT «Tatarstan CSTI», 2012. P. 400–402.
19. *Tretyakov Y.D.* Nanotechnology. ABC for all. Moscow, FIZMATLIT, 2008, 368 p. (In Russian).
20. *Zelenskiy O.I., Shmalko V.M., Bogatirenko S.I.* Preparation of carbonaceous nanostructures from coal and coke products. Journal of Coal Chemistry. 2010. № 1–2. pp. 15–20. (In Russian).
21. *Mchedlov-Petrosyan M.O., Lebid' V.I., Glazkova O.M. and others.* Colloid Chemistry. Physico-chemistry of disperse systems and surface phenomena. Kharkiv, Kharkiv state agriculture univ. nam. V.V. Dokuchaev, 2001. 219 p. (In Russian).
22. *Tolmachev S.M., Belichenko O.A.* Method for determining the viscosity of paste. Patent of Ukraine № 65900. 2011.

Dear colleagues!

The reference to this paper has the following citation format:

Tolmachev S.N., Belichenko E.A. Features of the influence of carbonaceous nanoparticles on the rheological properties of cement paste and technological properties of the fine-grained concrete. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 5, pp. 13–29. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed _____). (In Russian).