

Наномодификация свойств бетона минеральными добавками с использованием кавитационного измельчения

Гусев

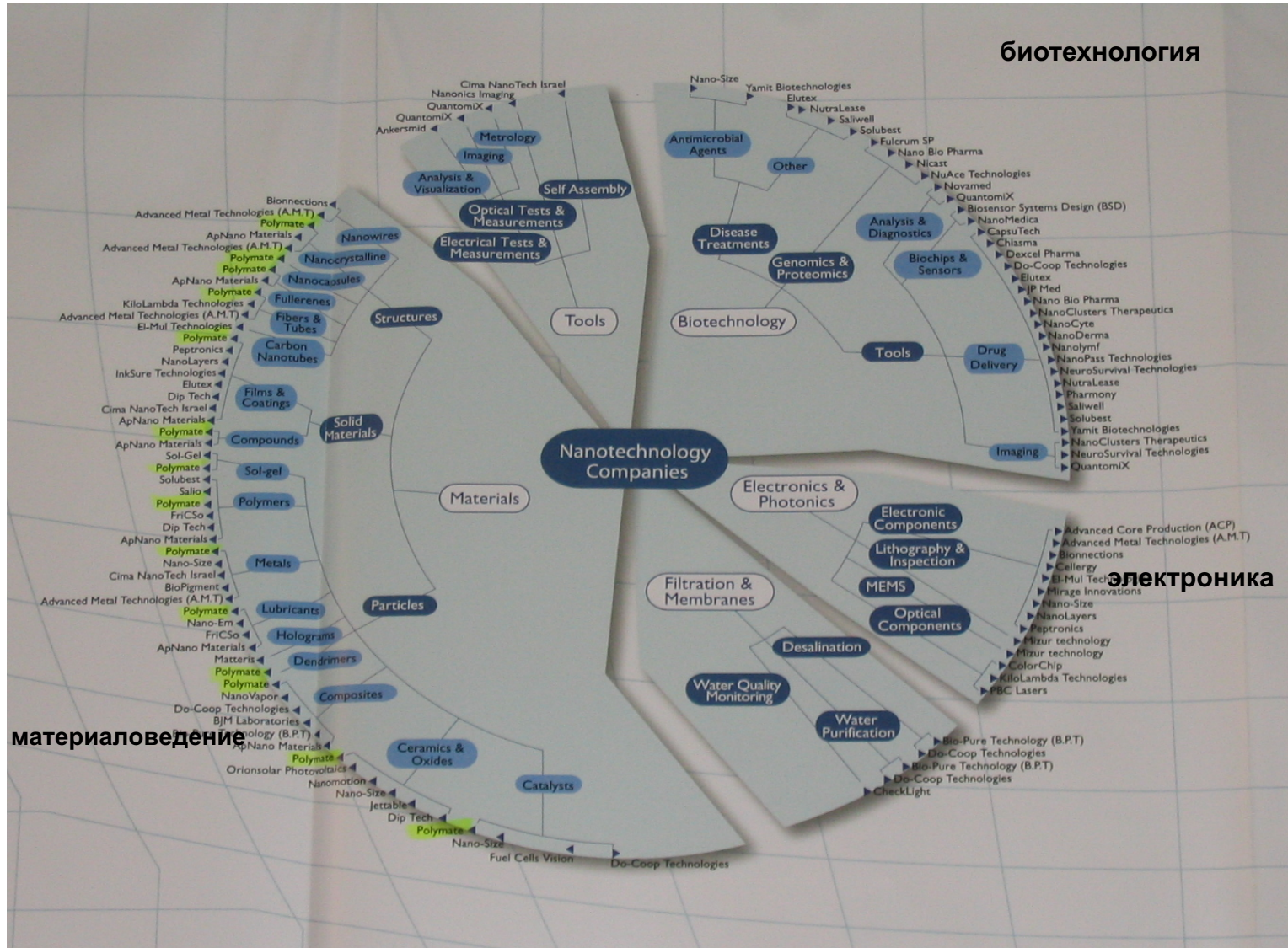
Борис Владимирович,

Российская инженерная академия



**Москва,
2017 год**

Области и объемы применения нанотехнологий в различных областях



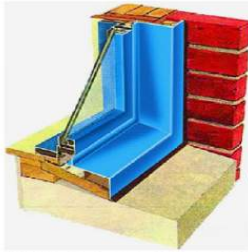
Развитие нанотехнологий

(литература)

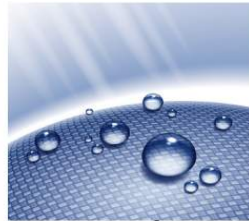
- Актуальные проблемы нанотехнологии и наноматериалов. Доклады ученых РАН на Российско-китайском симпозиуме. Пекин, 2006, 144 с.
- Нанотехнологию Азбука для всех. Главный редактор **Ю.Д.Третьяков**. М., ФНМ МНУ, 2006, 151 с.
- **Мелихов И.В.** Физико-химическая эволюция твердого вещества (нанотехнологии). М., Бином. Лаборатория знаний, 2006, - 309 с.
- Шабанова Н.А., Попов В.В., **Саркисов П.Д.** Химия и технологии нанодисперсных оксидов. М., Академкнига, 2007. – 309 с.
- Белая книга по нанотехнологиям. М., ЛКИ, 2008. – 344 с.
- Богатство наномира. Фоторепортаж из глубин вещества под редакцией **Ю.Д.Третьякова**. М., Бином. Лаборатория знаний, 2009, - 171 с.
- Основы нанотехнологии: учебник (**Кузнецов Н.Т., Новотворцев В.М., Жабрев В.А., Маргомин В.И.**) М., Бином. Лаборатория знаний, 2014, - 397 с.
- **Гусев Б.В.,** Фаликман В.Р., Лайстнер Ш. и др. Основное технологическое исследование «Развитие российского рынка нанотехнологических продуктов в строительной отрасли до 2020 года». Нанотехнологии в строительстве, 2013. Том5, №1, - С. 6-17; - том 5, №2, - С 6,-20; - том 5, №3, - С 6-19.

Примеры использования наноматериалов в строительстве

окна и проемы



самоочищающиеся покрытия для крыш



противопожарная теплоизоляция крыш



солнечные батареи для снабжения энергией



самоочищающиеся поверхности



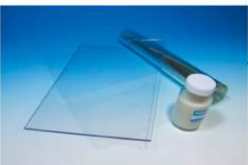
высокоэффективные утеплители для стен



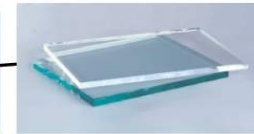
керамические пленки для стеновых покрытий



незагрязняющиеся и биоцидные покрытия для стен и мебели



неотражающее стекло для солнечных батарей



“умные” окна для контроля за освещенностью и температурой дома



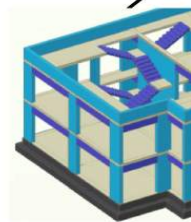
незагрязняемые напольные покрытия



негорючие двери, окна и проводка



оптимизированные бетонные конструкции



домашние топливные элементы



Исследования в области нанотехнологий в строительстве

Производство

Строительство

Эксплуатация

Цели	Решения на основе нанотехнологий и наноматериалов для снижения расходов при производстве строительных материалов	Решения на основе нанотехнологий и наноматериалов для снижения расходов на строительство по сравнению с традиционными технологиями	Материалы, снижающие расходы на эксплуатацию зданий и объектов инфраструктуры, а также достигающие характеристик, которых невозможно добиться традиционными технологиями
Цемент и бетон	<ul style="list-style-type: none"> Сокращение потребляемой энергии Сокращение выбросов CO₂ Увеличение объемов производства 	<ul style="list-style-type: none"> Механические свойства Уплотнение 	<ul style="list-style-type: none"> Самоочистка Самозалечивание Высокая функциональность
Сталь	<ul style="list-style-type: none"> Повышение прочности Увеличение нормы прибыльности 	<ul style="list-style-type: none"> Механические свойства 	<ul style="list-style-type: none"> Антикоррозионные свойства Долговечность
Стекло, керамика	<ul style="list-style-type: none"> Повышение эксплуатационных характеристик Упрощение технологии производства Уменьшение количества повреждений 	<ul style="list-style-type: none"> Термоизоляция Уменьшение количества царапин Повышение механических характеристик 	<ul style="list-style-type: none"> Отражение UV Термическая и звукоизоляция Самоочищение Поглощение инфракрасных лучей Долговечность
Краски, покрытия	<ul style="list-style-type: none"> Улучшение реологических характеристик Повышение стабильности Повышение кроющей способности 	<ul style="list-style-type: none"> Механические свойства Уменьшение трудозатрат Снижение стоимости 	<ul style="list-style-type: none"> Противобактериальные, самоочищающиеся, свойства «анти-граффити» Долговечность Огнеупорные свойства
Битум, полимеры	<ul style="list-style-type: none"> Сокращение потребляемой энергии Сокращение выбросов CO₂ Рост производительности 	<ul style="list-style-type: none"> Механические свойства Уплотнение 	<ul style="list-style-type: none"> Долговечность, механические характеристики Огнеупорные свойства
Дерево	<ul style="list-style-type: none"> Придание новых объемных свойства древесине и продуктам переработки Уменьшение количества отходов 	<ul style="list-style-type: none"> Механические свойства 	<ul style="list-style-type: none"> Долговечность
Прочие		<ul style="list-style-type: none"> Мониторинг 	<ul style="list-style-type: none"> Мониторинг

Основные сведения о бетоне и цементе

В мире производится около **5 млрд м³** бетона

Необходимо производить **2-3 млрд т** цемента

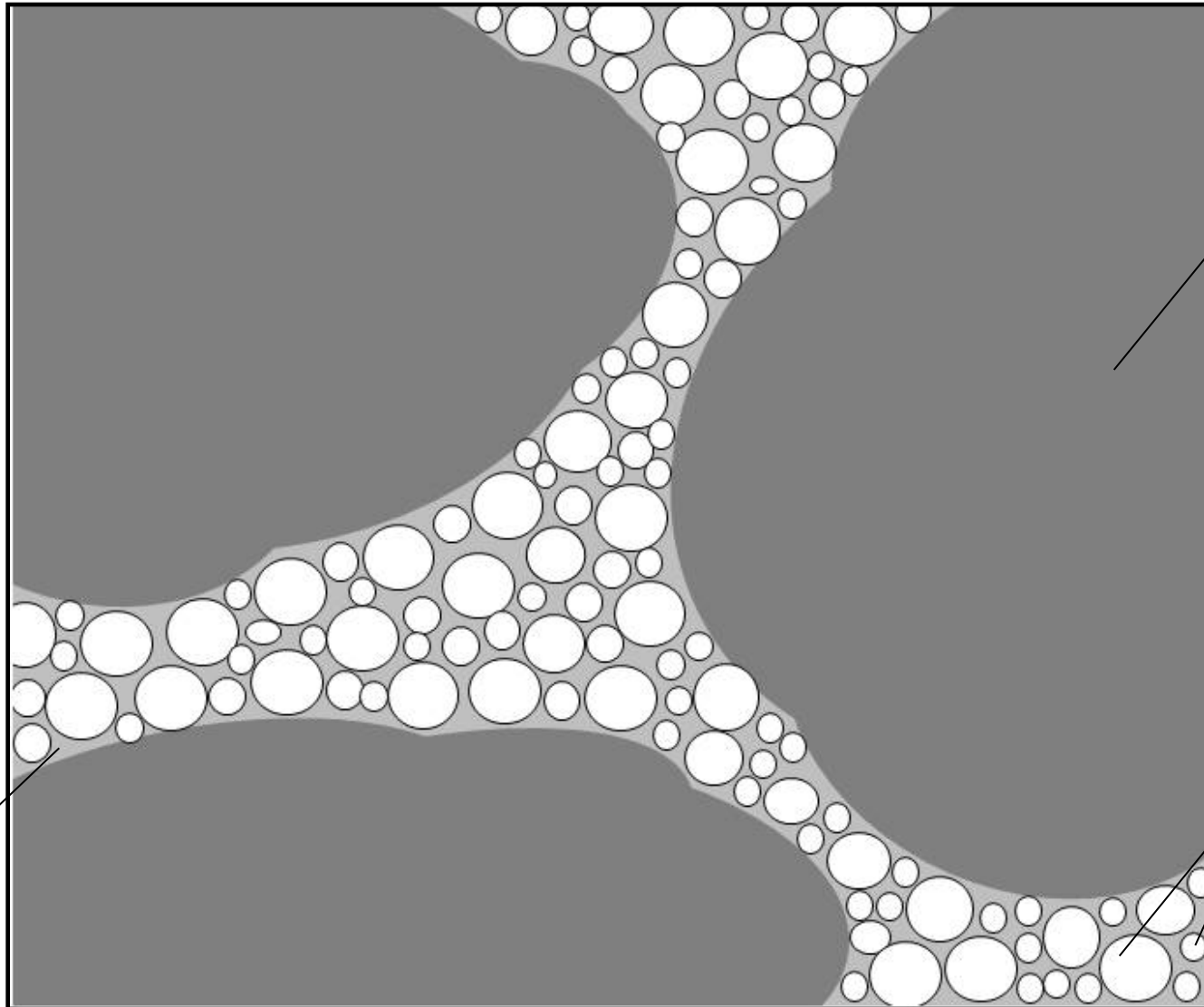
Загрязнение атмосферы

продуктами CO₂ составляет **5-7%** общих выбросов

Основные задачи

- 1. Снизить нагрузку на природу*
(уменьшить расход цемента в **1,5-2** раза)
- 2. Увеличить прочность бетона до 70-100 МПа*
(в настоящее время **30-50 МПа**)
- 3. Повысить долговечность в 5-7 раз*
(**5%** бетона ежегодно разрушаются от коррозии)

Макроструктура бетона



Щебень

Песок

**Цементный
камень**

Основные требования, предъявляемые к бетонным материалам и конструкциям

1. Прочность: на сжатие $R_{сж}$ $R_p/R_{сж}$ - хрупкость <5
на растяжение R_p
2. Деформативность (упругость, пластичность, ползучесть и др.)
3. Сопротивление динамическим нагрузкам
4. Стойкость к действию высоких и низких температур
5. Твердость и истираемость
6. Стойкость к действию химически активных сред
7. Стойкость к действию климатических факторов (температура, среда, солнечное излучение)
8. Стойкость к радиоактивным и другим излучениям
9. Способность к поверхностному упрочнению и соединению с другими материалами.
10. Способность к созданию композитов
11. Другие свойства (проницаемость, теплоемкость, теплопроводность).
12. Технологичность изготовления
13. Ремонтопригодность
14. Частичная или полная утилизация материалов

Прочность и долговечность бетона

Прочность

R_b прочность бетона

R_m прочность матрицы

R_v прочность включения

$R_{сц}$ прочность сцепления цементного камня с
заполнителями

R_p прочность бетона на растяжение

E_v, E_m модули упругости включения и матрицы

Долговечность

D_b долговечность бетона

C параметры агрессивного воздействия

P_o общая пористость бетона

ϵ характеристика пористости цементного камня

r средний радиус капилляра

d коэффициенты диффузии

Влияние основных факторов на прочность композитов, типа бетонов (теория размерностей)

Прочность бетона на сжатие – $R_{\text{б}} = f(R_{\text{м}}, R_{\text{в}}, R_{\text{сц}}, R_{\text{р}}, \text{По}, E_{\text{в}}, E_{\text{м}})$,

где: По – пористость, E – модуль упругости; размерности: R [К/Л²]; E [К/Л²];

м – матрица; в – включение, сц – сцепление, р – растяжение

Безразмерные комбинации (П – теорема)

$$\frac{R_{\text{м}}}{R_{\text{в}}}, \frac{R_{\text{сц}}}{R_{\text{в}}}, \frac{R_{\text{рм}}}{R_{\text{м}}}, \text{По}, \frac{E_{\text{м}}}{E_{\text{в}}}; \quad R_{\text{б}} = f\left(\frac{R_{\text{м}}}{R_{\text{в}}}, \frac{R_{\text{сц}}}{R_{\text{в}}}, \frac{R_{\text{рм}}}{R_{\text{м}}}, \text{По}, \frac{E_{\text{м}}}{E_{\text{в}}}\right)$$

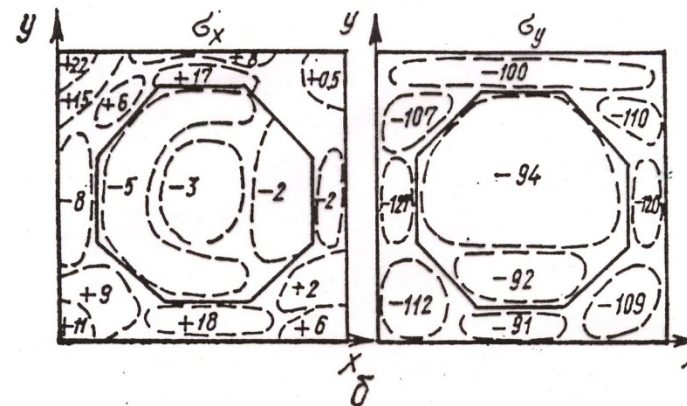
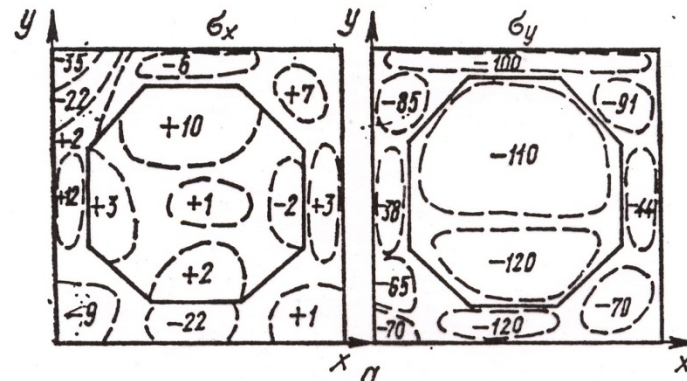
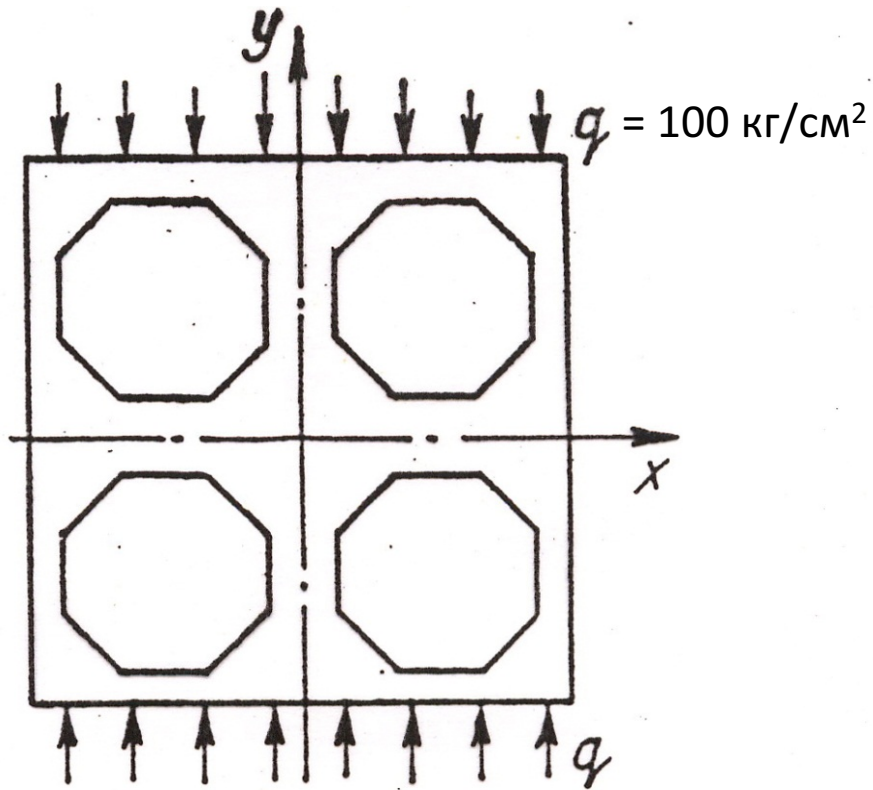
$$\frac{R_{\text{м}}}{R_{\text{в}}} = 0,2 \quad \frac{R_{\text{сц}}}{R_{\text{в}}} = 0,1 \quad \frac{R_{\text{рм}}}{R_{\text{м}}} = 0,1 \quad \text{По} = 0,01 \quad \frac{E_{\text{м}}}{E_{\text{в}}} = 0,3$$

Анализ размерностей

$$R_{\text{б}} = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + a_5 x_5 + a_6 x_1 x_2 + \dots a_n x_i^2 + \dots$$

$$R_{\text{б}} = a_0 + 0,2x_1 + 0,1x_2 + 0,1x_3 + 0,01x_4 + 0,3x_5 + \dots$$

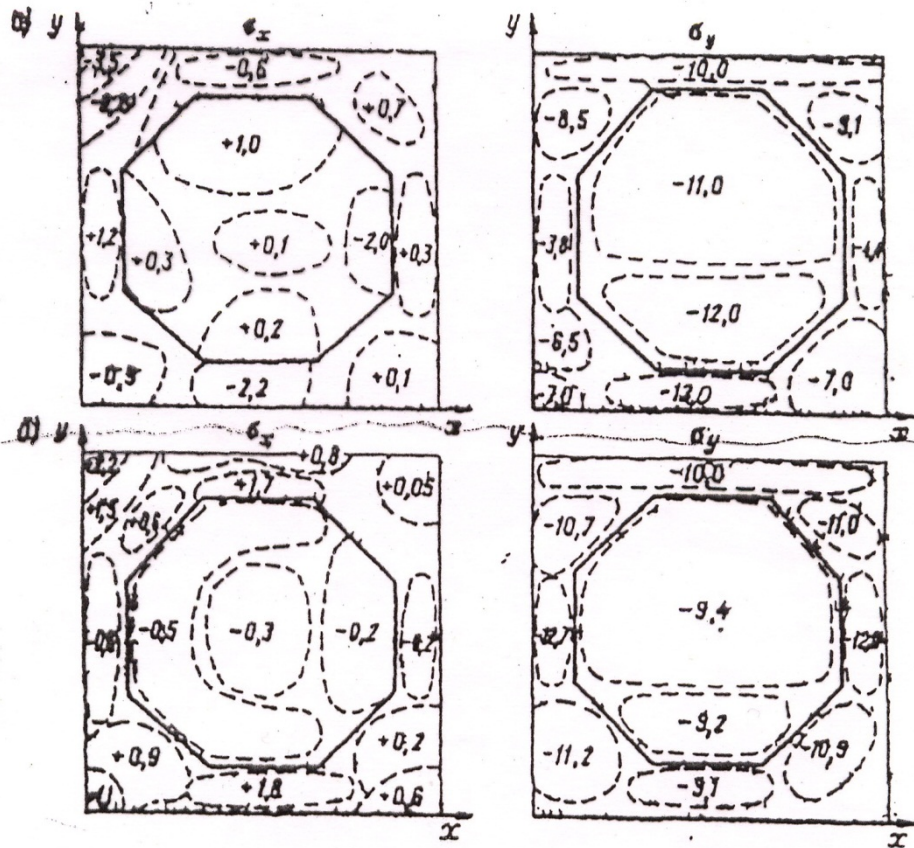
Расчетная модель для оценки концентрации напряжений



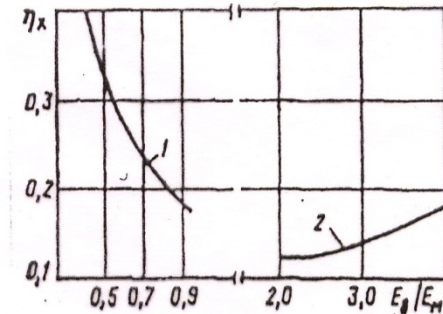
— Напряженное состояние в бетоне (сжимающие напряжения показаны со знаком минус «-», растягивающие — плюс «+») при:

$$a \rightarrow E_B/E_M = 3; \quad b \rightarrow E_B/E_M = 0,7$$

Поля распределения горизонтальных и вертикальных напряжений от внешней нагрузки интенсивностью $q=10$ Мпа

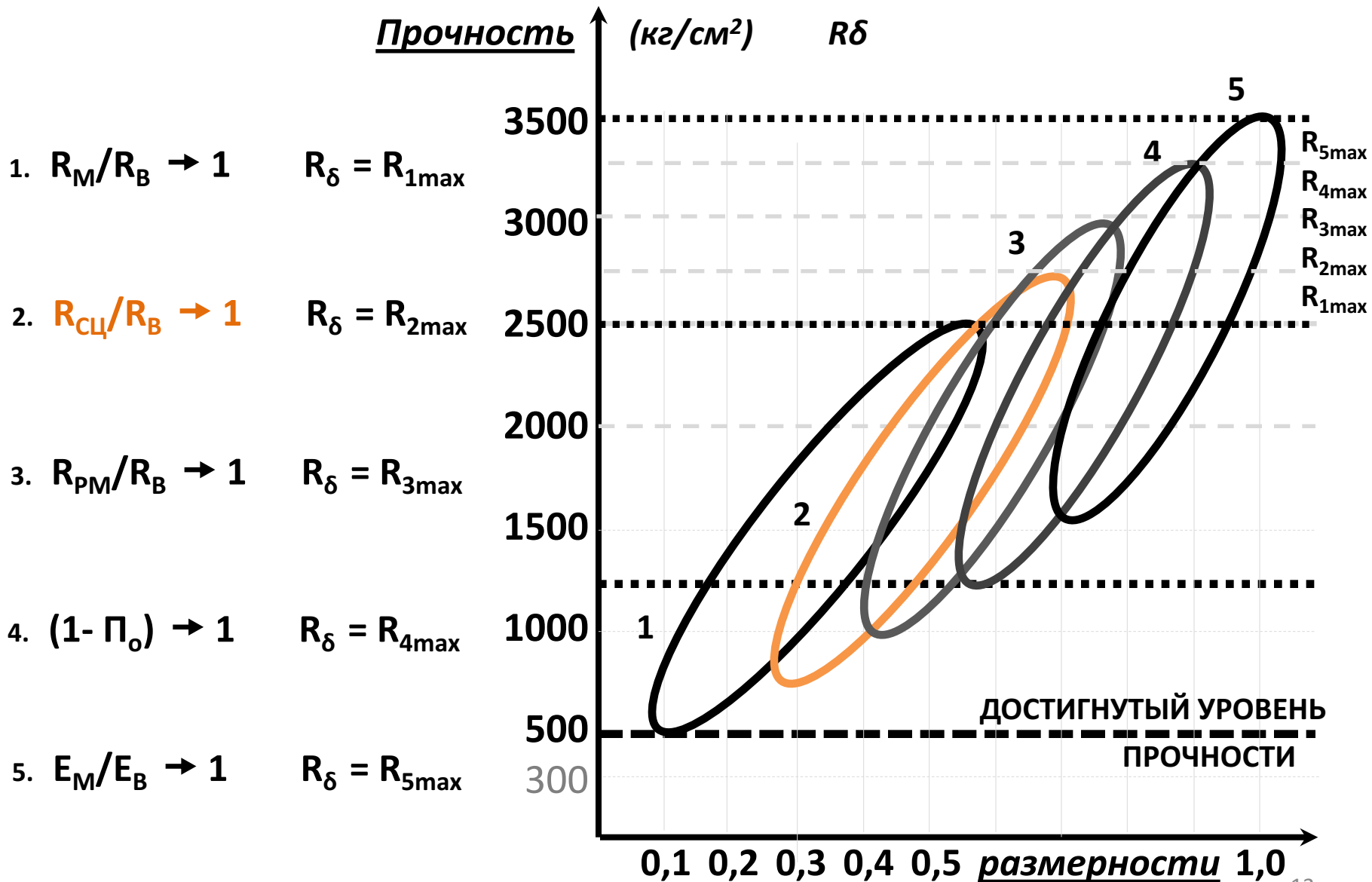


Графики зависимости коэффициентов η_k концентрации максимальных растягивающих напряжений от соотношения модулей упругости



1 – при $E_1/E_2 = 0,9-0,5$; 2 – при $E_1/E_2 = 2:4$

Синергетика при создании максимальных значений прочности бетона R_{δ} max (математическая логика)



Достижение теоретической прочности бетона – это:

$$R_6 = f \left(\frac{R_M}{R_B}; \frac{R_{сц}}{R_B}; \frac{R_{рм}}{R_M}; \frac{E_M}{E_B} \right)$$

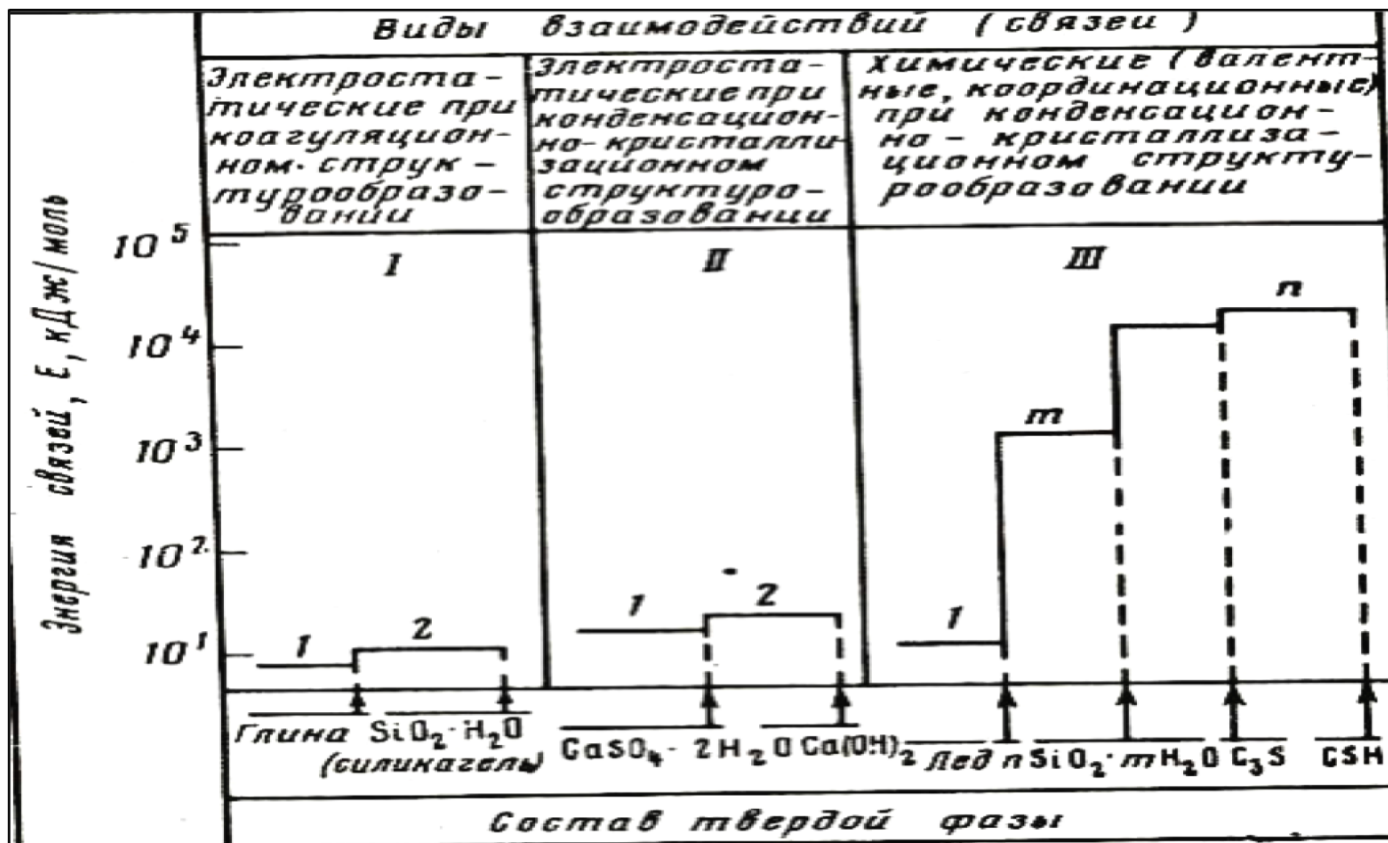
- повышение прочности цементной матрицы R_M ;
- увеличение сцепления цементной матрицы с заполнителем $R_{сц}$;
- повышение прочности матрицы на растяжение $R_{рм}$;
- увеличение модуля упругости цементной матрицы E_M .

Коллоидные частицы в бетонах

(литература)

- Нехорошев А.В., Гусев Б.В., Баранов А.Т, Холпанов Л.П. Явления, механизм и энергетические уровни образования структурированных дисперсных систем. Доклады АН СССР, 1981, том 258, №1, с. 149-153.
- Бабушкин В.И., Гусев Б.В., Кондращенко Е.Г. Закономерность объемных изменений в структурирующихся коллоидных системах. Сб «Научные открытия», М. 2002, с. 27-30
- Холпанов Л.П., Гусев Б.В. Блочная коллоидно-химическая кристаллизация материалов. Москва, Научный мир, 2008, 37 с.

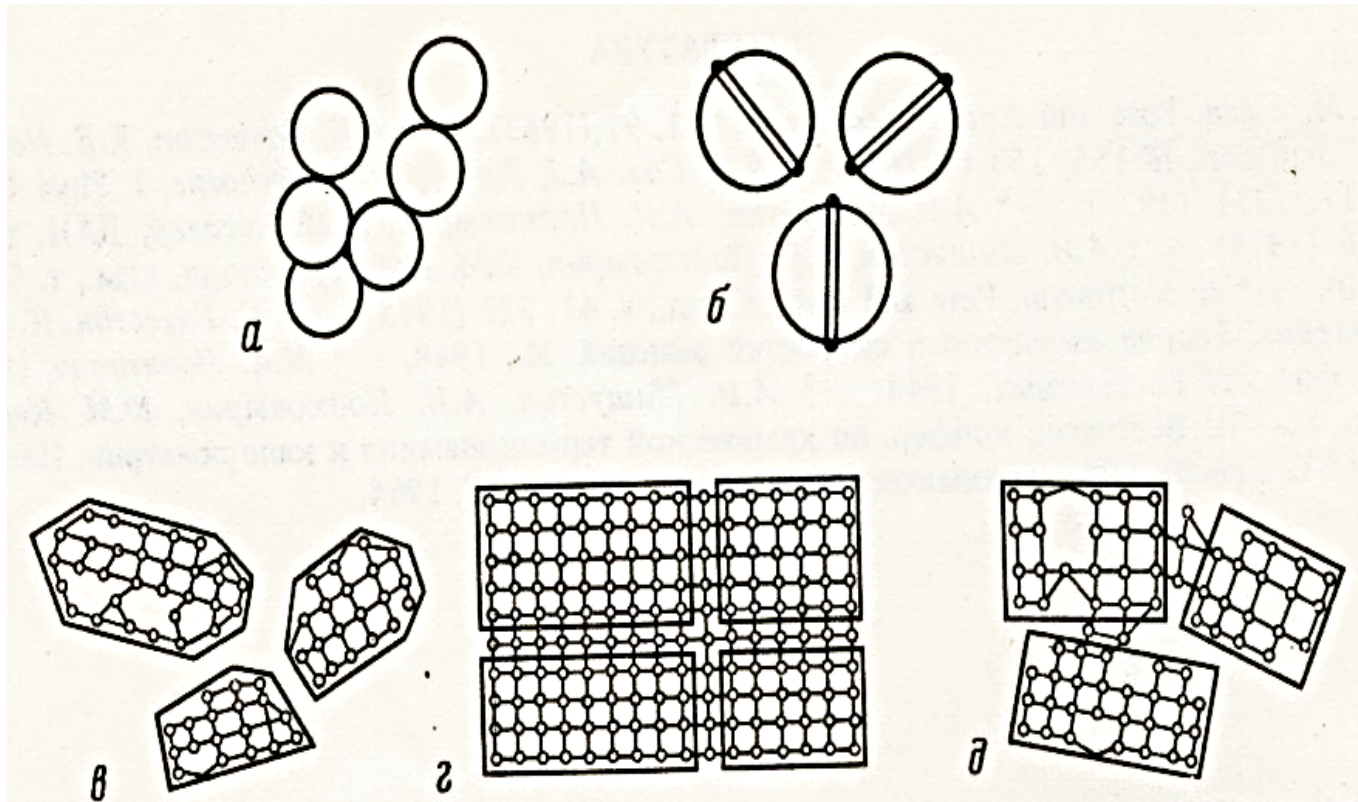
Энергетические уровни (I, II, III) и подуровни (1, 2, ..., т, ..., n) взаимодействий в коллоидных системах для дисперсных структур



Доклады АН СССР, 1981, том 258, №1, с. 149-153.

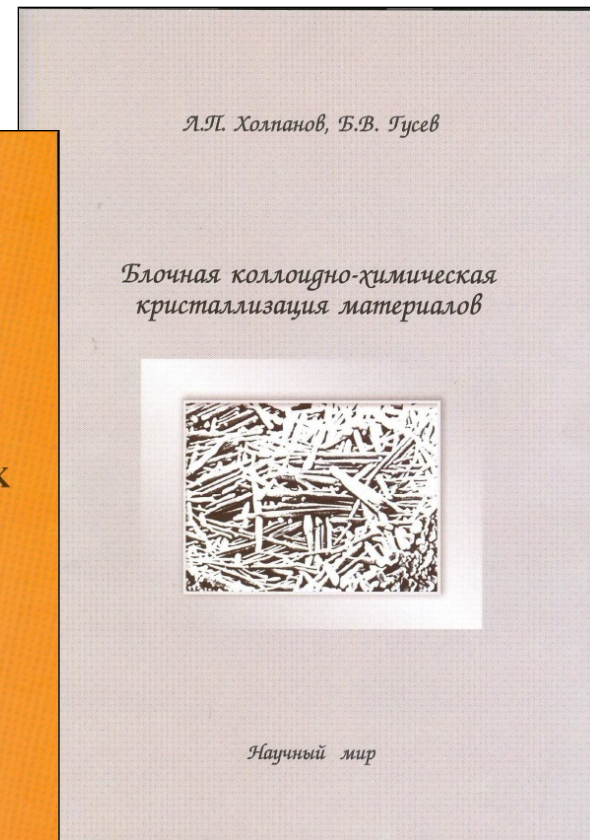
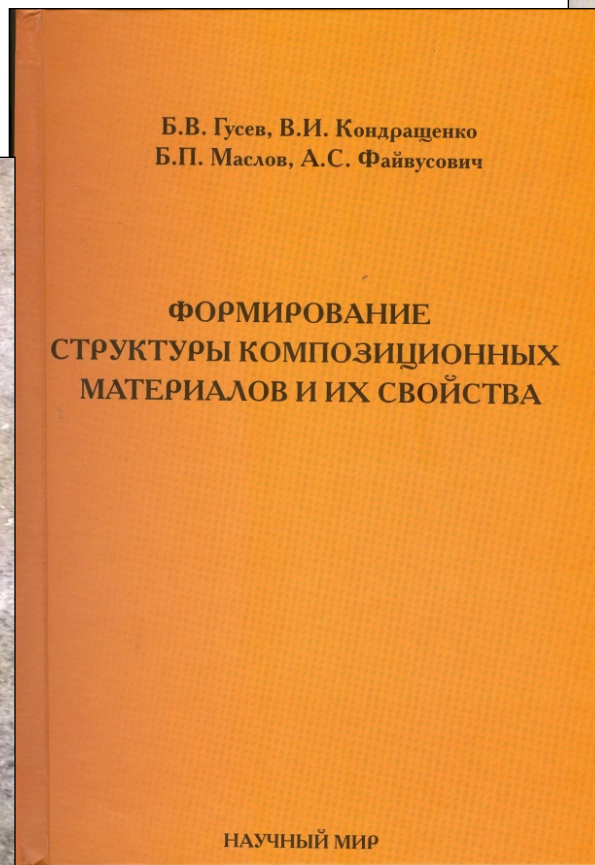
Нехорошев А.В., Гусев Б.В., Баранов А.Т, Холпанов Л.П. Явления, механизм и энергетические уровни образования структурированных дисперсных систем.

Схемы образования структурированных дисперсных систем из коллоидных частиц



а - сернистого мышьяка; б - природной глины; в - гипса;
г - кварца; д - трехкальциевого силиката

Формирование структуры цементных бетонов



Механо-химические технологии при приготовлении и уплотнении бетонных смесей

Приготовление:

перемешивание цемента, песка, щебня и воды (в том числе с химическими добавками: лигносульфонаты, миламино-формальдегидные добавки, поликарбоксилаты и другие)

Уплотнение:

Трамбование, прессование, прокат, вибрирование, литье

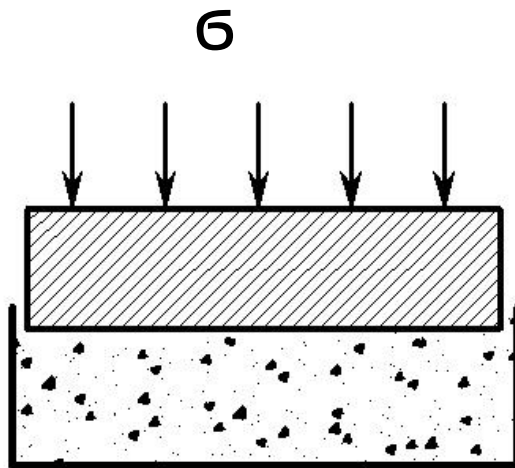
Вяжущие и наполнители в цементных системах (шлаки, золы, минеральные добавки)

Наполнение портландцемента (ПЦ) и
шлакопортландцемента (ШПЦ) минеральными добавками

Марка бетона	Вид цемента	Марка цемента	Содержание добавки, %	Удельный расход цемента, кг/м ³	Топливоемкость, %
200	ПЦ	400	-	300	87
	ПЦ с добавками	400	18	305	72
	ШПЦ	300	60	340	47
300	ПЦ	500	-	330	97
	ПЦ с добавками	400	18	390	92
	ШПЦ	400	50	395	64

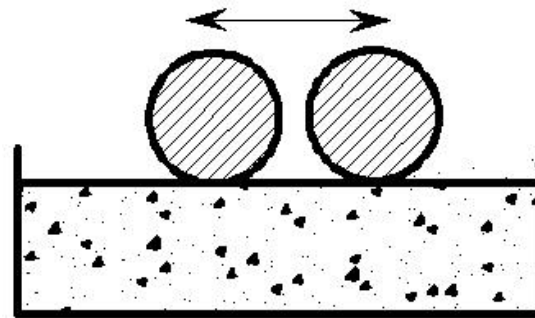
Силловые методы уплотнения

прессование



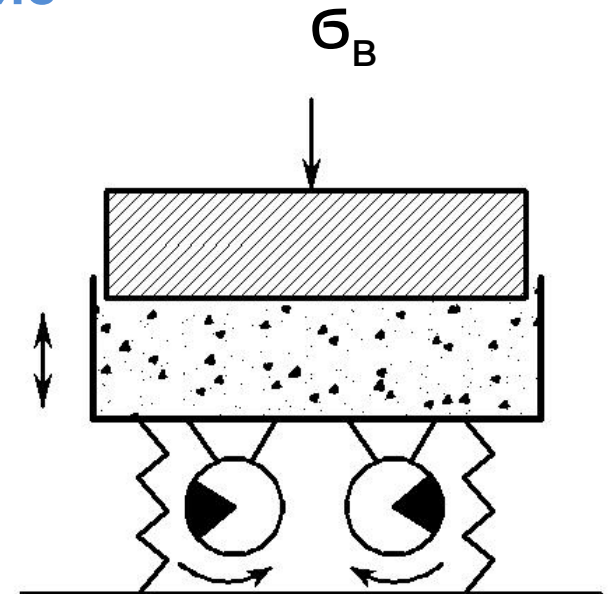
$$\sigma = 20 \text{ МПа}$$

роликовое уплотнение



$$\sigma = 1,5-2 \text{ МПа}$$

вибропрессование



$$\sigma_B \leq 0,2 \text{ МПа}$$

Свойства мелкозернистых бетонов при различных методах формования и составах бетонной смеси

№ состава	Расход составляющих				Влажность смеси $W_{см}$, %	Объемная плотность минерального скелета $\rho_{скел}$, %	Интегральное водопоглощение $W_{инт}$, %	Предел прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа
	цемент, кг/м ³	песок, кг/м ³	наполнитель, кг/м ³	вода, кг/м ³				
Стандартная вибрация								
1	714	1397	—	232	11	74,1	5,2	68
2	477	1402	202	229	11	74,7	6,5	55
3	240	1408	406	226	11	75,4	8	35
Вибропрессование								
4	762	1492	—	180	8	79,5	2,9	72,5
5	509	1496	216	177	8	80,6	3,1	75,5
6	255	1501	433	175	8	81,1	4,9	48
Роликовое формование								
7	750	1386	—	235	11	79,8	11,8	72,1

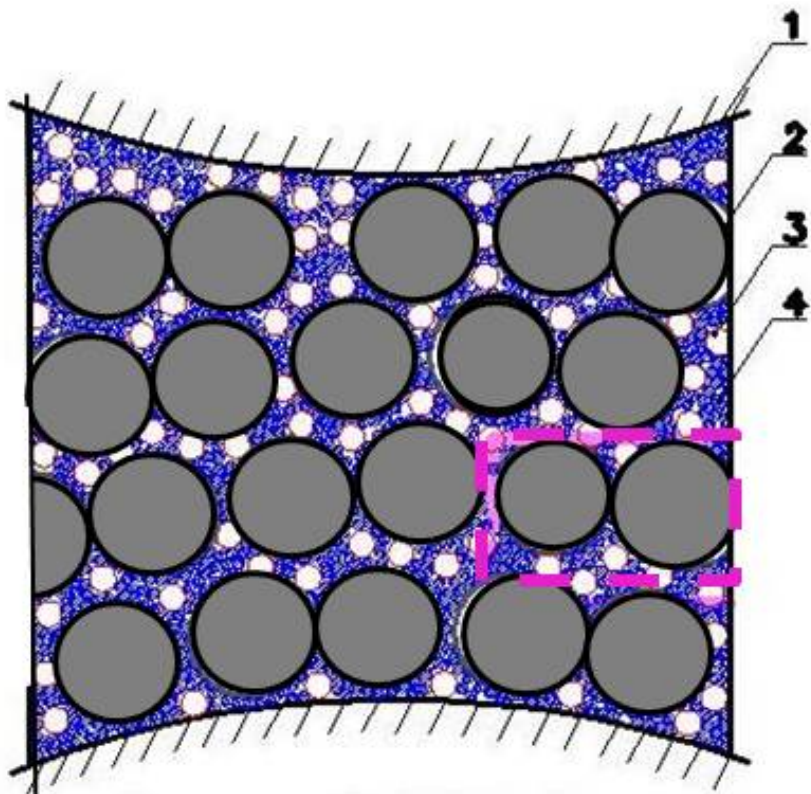
Составы мелкозернистых бетонных смесей с наполнителями в виде золы и микрокремнезема

№ п/п	Фактический состав бетона, т (масса)*								Жесткость, сек. К,	уплотнени е	Объемная масса, $\gamma_{б.с}$	В/Ц	$R_{сж.}$ 1 сут.
	$m_{ц}$, кг/м ³	$m_{п}$, кг/м ³	m_3 , кг/м ³	$m_{МК}$, кг/м ³	$m_{МК}$ %	$m_{с-3}$, кг/м ³	$m_{с-3}$ %	$m_в$, кг/м ³					
1.	567	1120	332					225	40	1,00	2191	0,40	45,9
2.	498	1285	300					197	40	0,98	2250	0,39	43,7
3.	380	1458	248					156	40	0,97	2205	0,41	30,6
4.	485	1063	315	54,6	10	5,46	1	176	40	0,97	2010	0,36	56,0
5.	443	1269	298	49,5	10	5,05	1	179	40	0,97	2200	0,40	48,0
6.	315	1347	229	38,0	10	3,88	1	164	20		2040	0,52	34,0
7.	460	1135	336	115,0	20	11,50	2	196	40	0,99	2225	0,43	64,2
8.	412	1328	314	103,0	20	10,50	2	196	40	0,99	2320	0,48	58,2
9.	300	1432	244	74,8	20	7,48	2	144	40	0,94	2166	0,48	41,2
10.	408	1151	341	174,5	30	17,40	3	214	40	0,98	2274	0,52	65,3
11.	315	1164	271	135,0	30	13,50	3	147			2030	0,46	
12.	270	1487	253	116,0	30	11,60	3	158	40	0,97	2260	0,59	55,7

* $m_{ц}$ – масса цемента, $m_{п}$ – масса песка, m_3 – масса золы, $m_{км}$ – масса микрокремнезёма, $m_{с-3}$ – количество суперпластификаторов С-3, $m_в$ – масса воды.

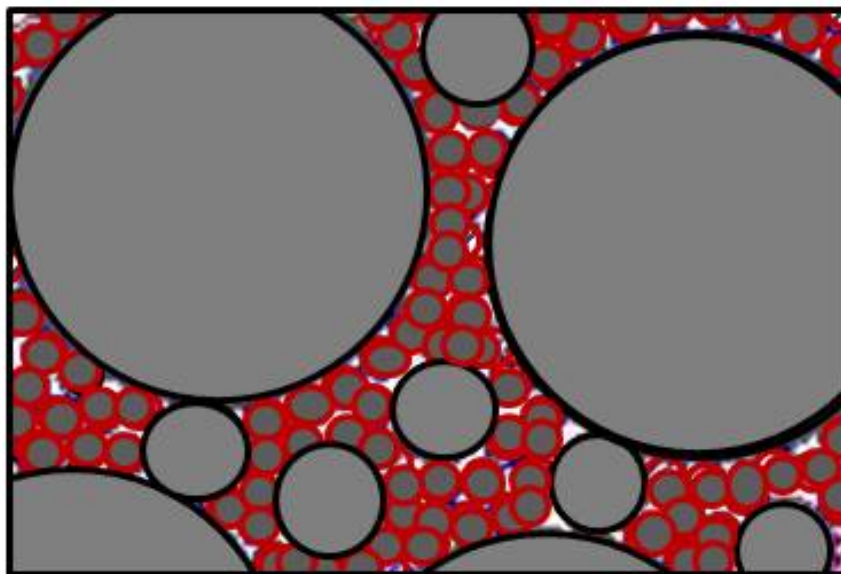
НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ мелкозернистых бетонов

а) фрагмент наноструктурирования



- 1 - частицы песка; 2 - частицы цемента;
- 3 - тонкомолотые частицы наполнителя;
- 4 - наночастицы

б) фрагмент наноструктуры
пространства между частицами цемента



Измельчение и активация цементных систем

Классификация дисперсных материалов по размерам частиц

Цементные порошки

(10-80) мкм; (10-80) • 10⁴ нм

Тонкодисперсные порошки (наполнители)

10⁴ – 10³ нм

Ультрадисперсные наполнители

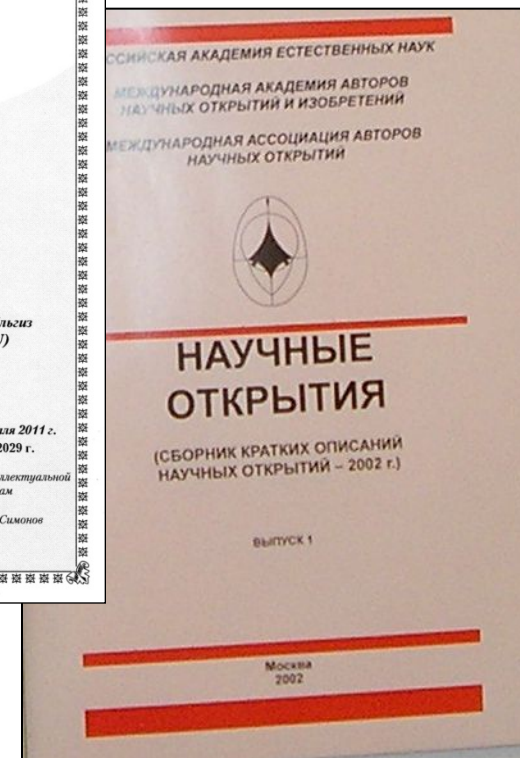
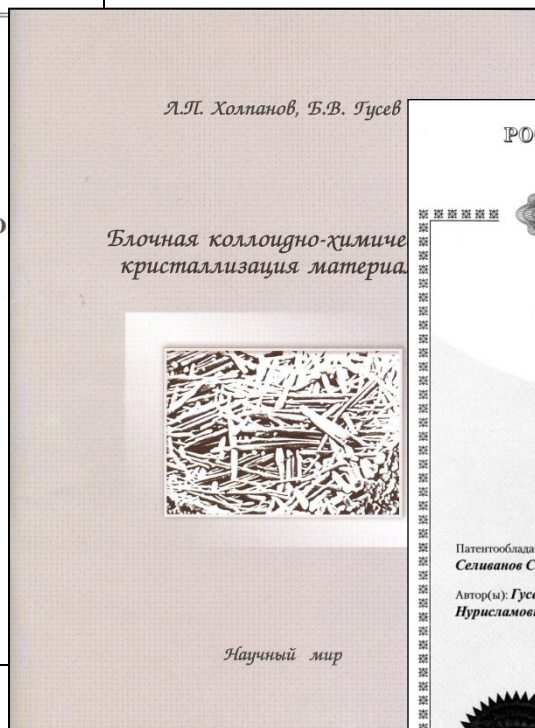
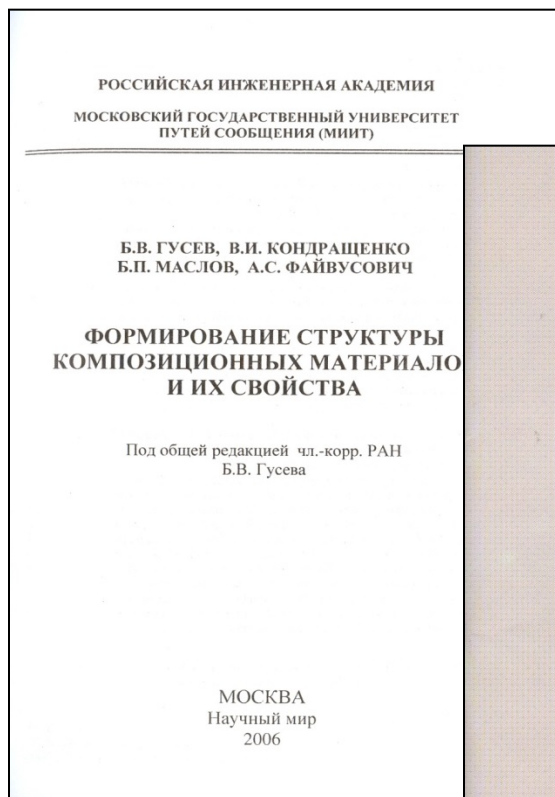
10³ – 10² нм

Наноматериалы

менее 10² нм

Формирование структуры и наноструктуры бетонов

(литература)

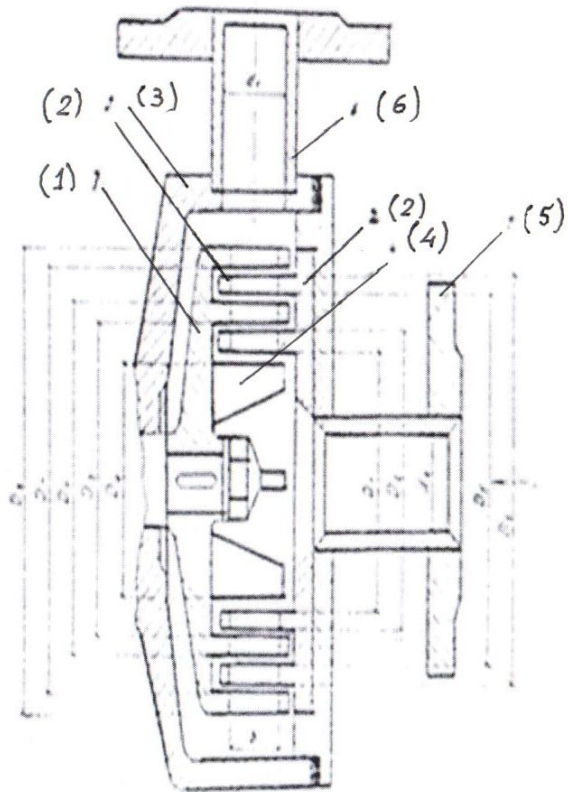


**Гусев Б.В., Минсадров И.Н., Селиванов Н.П.
Нановяжущие // Патент РФ №2412919. – 2009г.**

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ И АКТИВАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

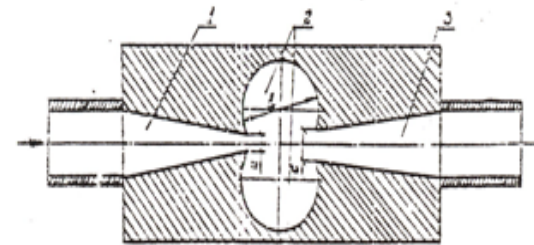
Импульсные и гидродинамические и активаторы

Импульсные (роторно-пульсационные) аппараты

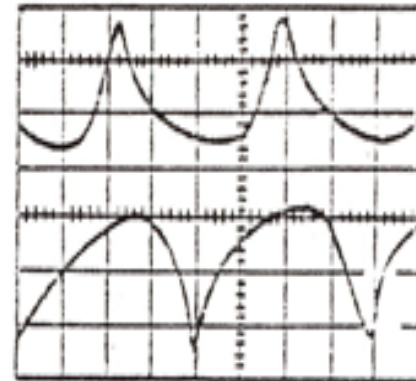


1 – ротор; 2 – статор; 3 – корпус; 4 – крыльчатка; 5 – фланец; 6 – штуцер

Гидродинамическая система



1 – входное сопло; 2 – резонаторные камеры; 3 – выходное сопло



Вид импульсов давления, формируемых в среде в двух резонаторных камерах ГДИ

Измельчение и активация материалов в проточном кавитаторе

а) поле вихревых потоков



б) картина перемешивания



ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ И АКТИВАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

Общий вид пассивного гидродинамического диспергатора

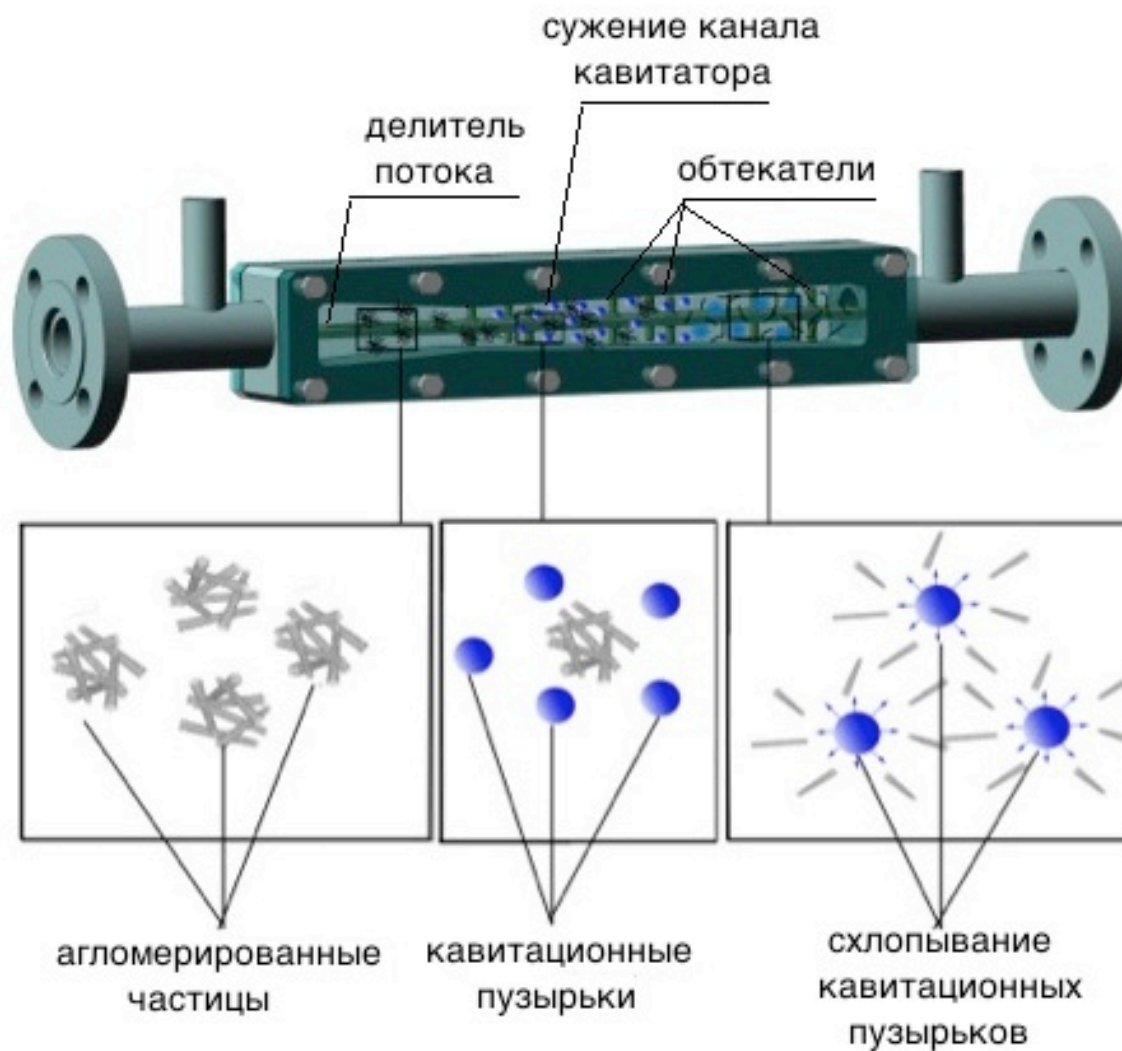
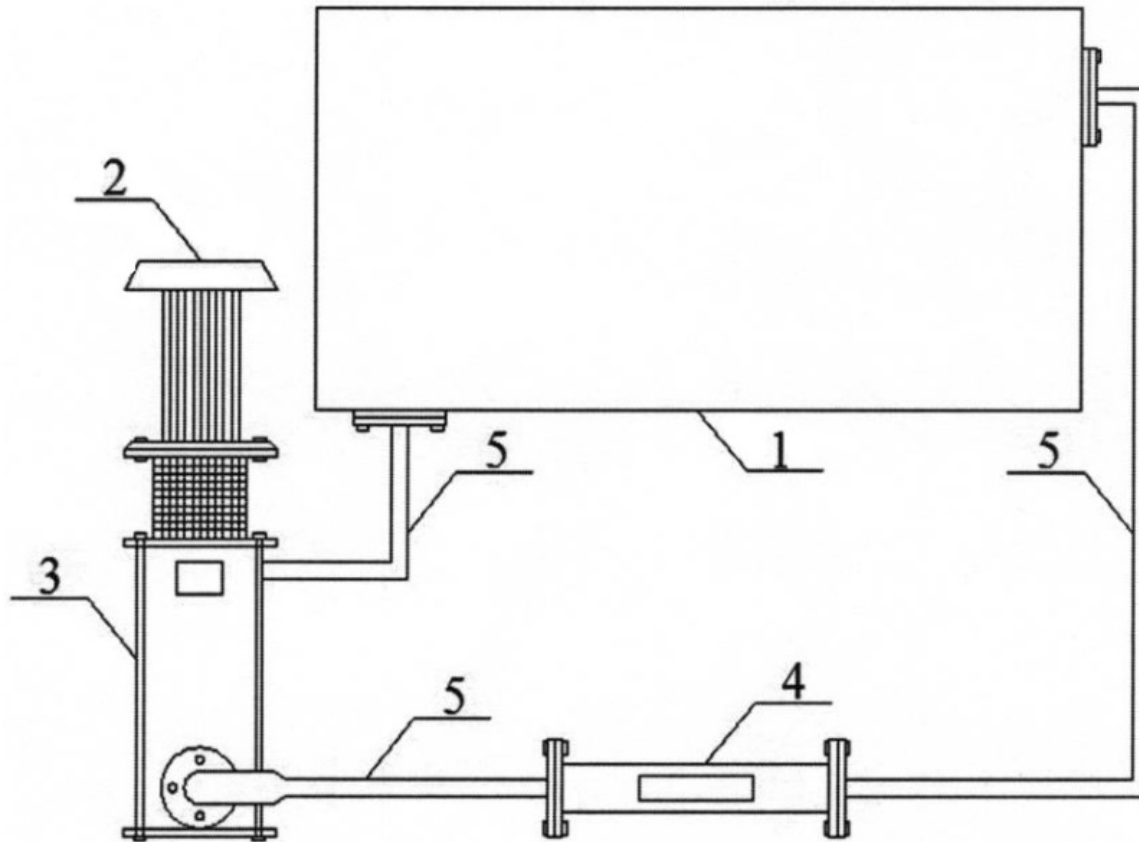


Схема гидродинамической кавитационной установки

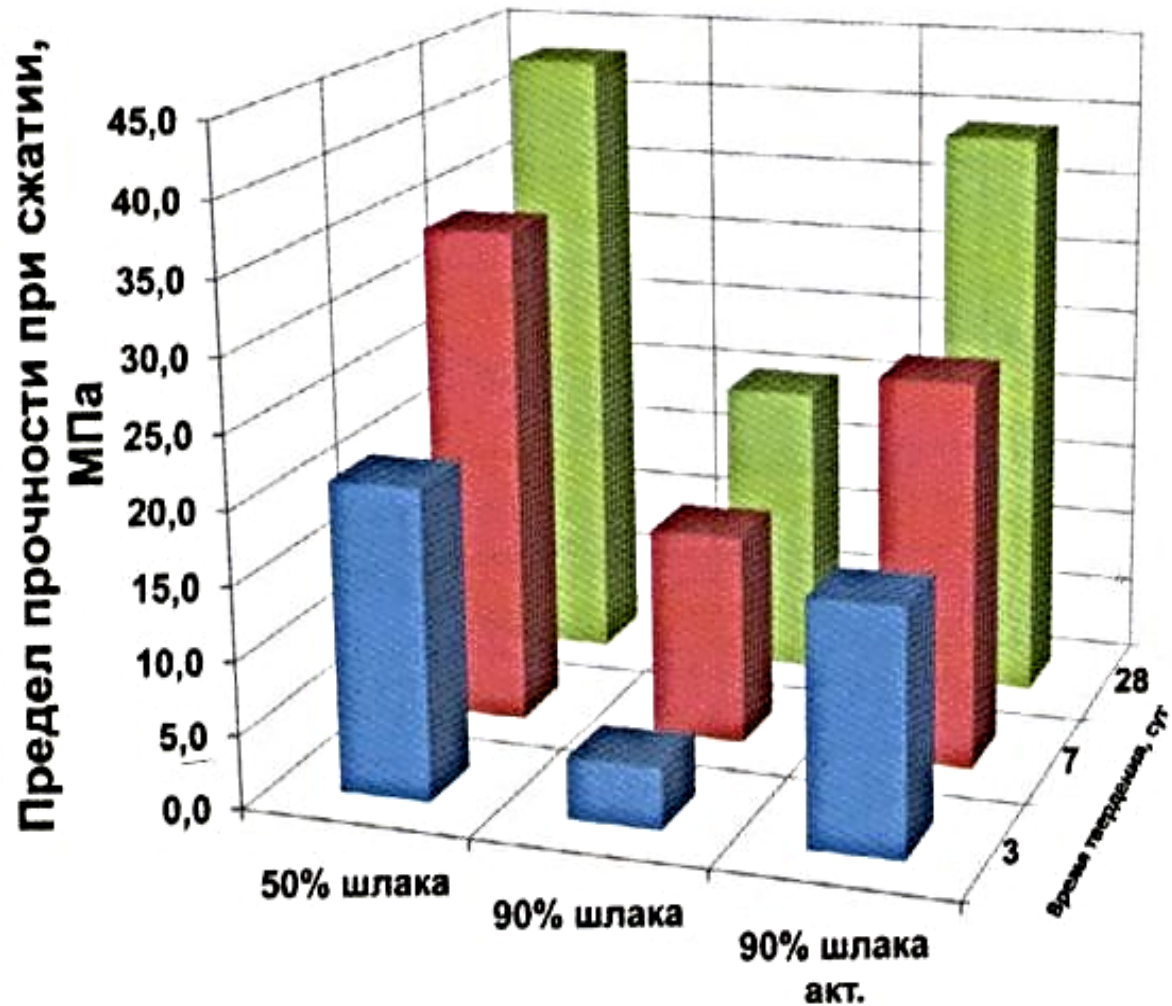


- 1-рабочая емкость для приема раствора;
- 2-электрический двигатель мощностью 3 кВт;
- 3- многоступенчатый многорядный насос;
- 4- пассивный гидродинамический диспергатор;
- 5-соединительные элементы

Изменение дисперсности частиц при активации золы в роторно-пульсационном аппарате

Время обработки, мин.	Содержание частиц,%, размером мкм				
	0 - 10	10 - 20	20 - 40	40 - 80	Более 80
Без обработки	5,2	8,6	7	35,2	44
3	10,5	13,3	9,1	38,1	29
5	14,3	16,7	11,9	44,1	13

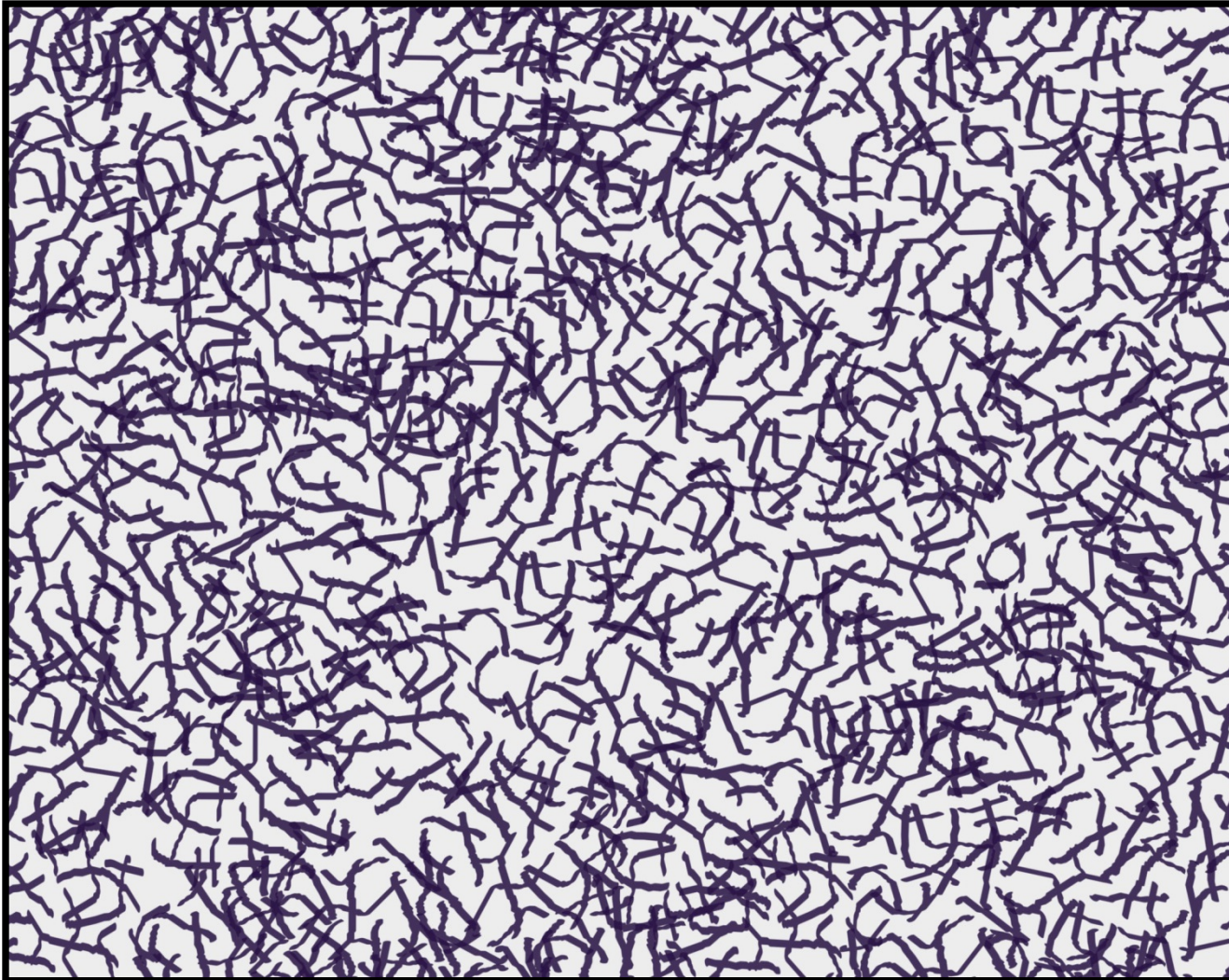
Прочность шлакопортландцементов при их активации в роторно-пульсационном аппарате



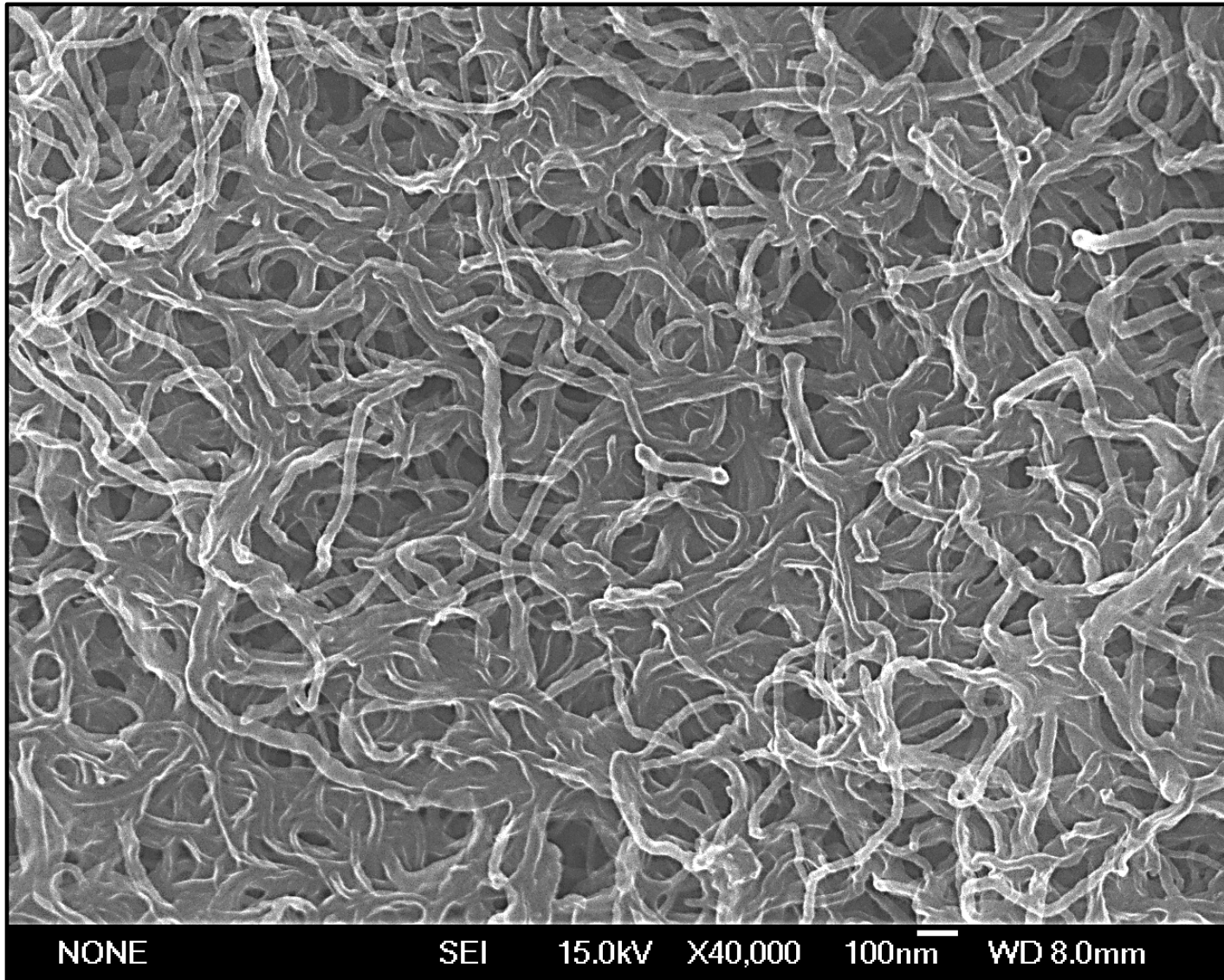
Составы наномодифицированных бетонов с добавлением суперпластификаторов

Щебень кг/м ³	Песок кг/м ³	Цемент кг/м ³	Тонкомо- лотый наполни- тель кг/м ³	Ультро- дисперс- ный наполни- тель кг/м ³	Нанодис- персный наполни- тель кг/м ³	Вода л	Водо- твердые отноше- ния В/Т	Объемная масса, кг/м ³	Прочность МПа
1000-1100	450-550	240-270	160-180	68-72	28-31	200-220	0,27-0,29	2200-2250	-
1100	550	270	110	50	20	210	0,5	2200	130 МПа
Песчаный бетон	1402	477	167	72	31	209	0,28	2210	170 МПа

Упрочнение цементной матрицы нановолокнами- - повышение прочности на растяжение



Углеродные нанотрубки



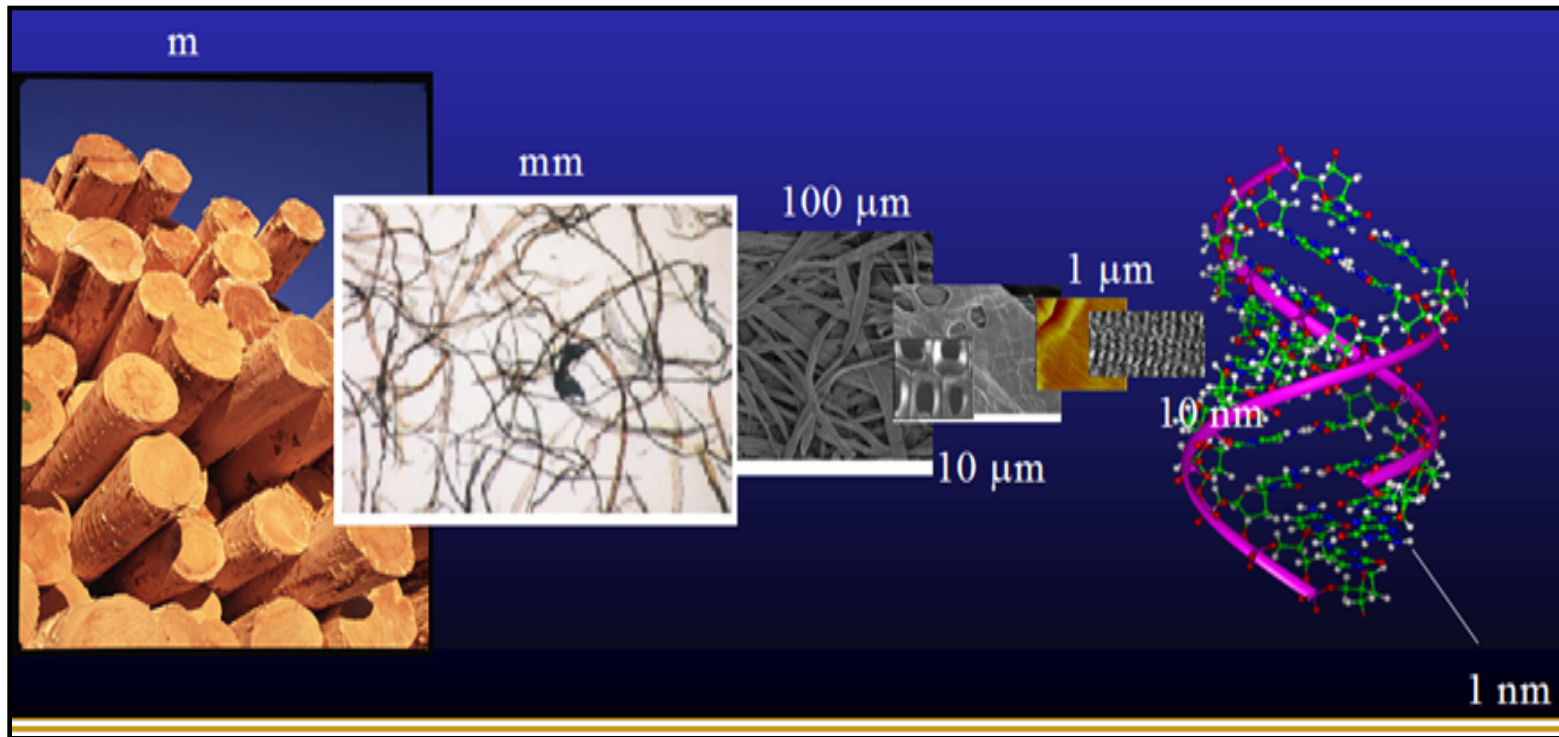
Прочностные показатели бетона модифицированного УНТ

№ п/п	Концентрация УНТ по массе цемента, %	Результаты испытаний на осевое сжатие			Результаты испытаний на растяжение при изгибе			
		$\rho_{\text{ср}}$, кг/м ³	$R_{\text{сж}}$, 1 сутки, МПа	$R_{\text{сж}}$, 7 суток, МПа	$R_{\text{сж}}$, 28 суток, МПа	$\rho_{\text{ср}}$, кг/м ³	$R_{\text{из}}$, 7 суток, МПа	$R_{\text{из}}$, 28 суток, МПа
1.	0	2231	22	47	51	2247	5,6	7
2.	0,05	2245	27	50	62	2293	7	7,7

Свойства различных нановолокон

Материал	Модуль упругости, ГПа	Прочность на разрыв, ГПа
Наноцеллюлоза (Topcell)	135	8,3
Кевлар 49	125	3,5
Углеродное волокно	150	3,5
Углеродные нанотрубки	300	20
Нержавеющая сталь	200	0,5

Целлюлозные волокна и нановолокна



Получение наноразмерных полимерных нитей



Проблемы долговечности бетонов, как пористых систем

Водопотребность цемента для образования
цементного камня $V/C = 0,15$

Технологическая водопотребность для
обеспечения подвижности бетонных
смесей $V/C = 03-06$

Литература по коррозии



Книги и брошюры

1. Гусев Б.В., Зазимко В.Г., Нетеса .М.І. Бетон. Яким йому бути? Київ, 1978, 47 с.
2. Гусев Б.В., Деминов А.Д., Крюков Б.И., Литвин Л.М., Логвиненко Е.А Ударно-вибрационная технология уплотнения бетонных смесей. Москва, Стройиздат, 1982, 150 с.
3. Гусев Б.В. Техническое перевооружение предприятий стройиндустрии. Москва, Знание, 1988, 46 с.
4. M.Bołtryk, B.Gusev Technologia formowania prefabrykatow betonowych. Polska. Politechnika Bialostocka, 1990, 207 s.
5. Гусев Б.В., Файвусович А.С., Степанова В.Ф., Розенталь Н.К. Математические модели процессов коррозии бетонов. Москва, Научный мир, 1996, 102 с.
6. Гусев Б.В., Кондращенко В.И., Маслов Б.П., Файвусович А.С. Формирование структуры композиционных материалов и их свойства. Москва, Научный мир, 2006, 560 с., (под редакцией Гусева Б.В.).
7. Холпанов Л.П., Гусев Б.В. Блочная коллоидно-химическая кристаллизация. Москва, Научный мир, 2008, 37 с.
8. Гусев Б.В., Самуэл Иен-Лян Ин, Кузнецова Т.В. Цементы и бетоны– тенденции развития. Москва, Научный мир, 2012, 134 с.
9. B.Gusev Strength and durability of concrete as composite material (theory). Moscow, 2014, 42 p.
10. B.Gusev “Development of prefabricated reinforced concrete industry in the Soviet Union (1981-1990)” (technological platform). 2 nd Enlarged edition. Izhevsk, KIT, 2015, 143 p.
11. B.Gusev Advanced technologies in precast concrete manufacture. 2-nd Enlarged edition, Izhevsk, 2015, 187 p.
12. Гусев Б.В. Перспективные технологии при производстве сборного железобетона. Издание 2. Ижевск, 2015, 205 с.
13. Б.В.Гусев, Ю.Р.Кривобородов, С.В.Самченко Технология портландцемента и его разновидностей. Учебное пособие. Москва, Изд. НИУ МГСУ, 2016, 112 с.