

УДК 666.972.16

Хузин А.Ф. – аспирант

E-mail: airat-khuzin2010@yandex.ru

Габидуллин М.Г. – доктор технических наук, профессор

E-mail: gabmah@mail.ru

Бадертдинов И.Р. – ассистент

Рахимов Р.З. – доктор технических наук, профессор

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Абрамов Ф.П. – заместитель директора

Юмакулов Р.Э. – генеральный директор

E-mail: fbt@inbox.ru

ООО «РЕСУРС+»

Адрес организации: 420005, Россия, г. Казань, ул. Победилловская 3-я, д. 3а

Низембаев А.Ш. – директор

E-mail: zavodmetrostroy@mail.ru

Перепелица Е.М. – заведующий лабораторией

МУП «Казметрострой»

Адрес организации: 420202, Россия, г. Казань, ул. Коротченко, д. 4

### Комплексные добавки на основе углеродных нанотрубок для высокопрочных бетонов ускоренного твердения

#### Аннотация

Разработан эффективный состав комплексной добавки, модифицированный микродозами (0,0005 % от расхода цемента) углеродных нанотрубок.

Представлены результаты сравнительных испытаний различных добавок, структурированных углеродными нанотрубками на физико-механические характеристики цементного камня, раствора и высокопрочного бетона. Установлено, что введение разработанной комплексной добавки, модифицированной углеродными нанотрубками, позволяет ускорить кинетику набора прочности высокопрочного бетона класса В45 в 2 раза, повысить марку по морозостойкости и водонепроницаемости, а также дает потенциальную возможность снижения расхода цемента на 28 %.

**Ключевые слова:** цементный камень, бетон, прочность, углеродные нанотрубки, комплексная добавка.

Рост объема производства товарного бетона, а также повышение требований к качеству строительных материалов влекут за собой рост потребления как материальных (цемента и воды), так и энергоресурсов (электричества и пара). Также актуальным становится вопрос сокращения сроков строительного производства.

В этой связи многими материаловедами ведутся исследования по разработке новых эффективных добавок, структурированных различными наночастицами, позволяющих ускорять набор прочности композиционных материалов и повышать его марку [1-3]. Однако стоимость частиц, имеющих наноразмерные характеристики, сравнительно высока и зависит как от сложности получения, так и от объемов производства.

Рядом исследователей отмечена перспективность применения углеродных наночастиц (фуллеренов и нанотрубок) в качестве модификатора цементных композитов, обусловленная их уникальными физико-механическими характеристиками, а также наличием их промышленного производства как за рубежом, так и в России [4, 5].

Ввиду высокой склонности углеродных нанотрубок (далее УНТ) к агрегации, углеродные нанотрубки диспергируют в среде, находящейся под ультразвуковым воздействием, позволяющим увеличивать удельную поверхность агломератов более чем в 20 раз [6].

В данной работе представлены результаты исследования влияния углеродных нанотрубок на физико-механические характеристики пластифицированного цементного камня и бетона.

Материалы, использованные в исследованиях:

в качестве вяжущего в исследованиях применялись цементы 3 заводов производителей:

- портландцемент марки ПЦ 500-ДО-Н ГОСТ 10178-85 ОАО «Вольскцемент», Саратовская обл., г. Вольск;
- портландцемент марки ПЦ 500-ДО-Б ГОСТ 10178-85 ОАО «Мордовцемент», Республика Мордовия, пгт. Комсомольский;
- портландцемент марки ПЦ 500-ДО-Н ГОСТ 10178-85 ЗАО «Осколцемент»;
- щебень фракции 5-20 марки по прочности (дробимости) «1200» из плотных габбро-диоритовых горных пород для строительных работ по ГОСТ 8267-93 (Челябинская область, Саткинский р-н, р.п. Бердяуш);
- песок, обогащенный средний с модулем крупности 2,5 по ГОСТ 8736-93 (ПО «Нерудматериалы», г. Казань).

В исследованиях использовались следующие виды модификаторов:

1. Добавка для бетонов и строительных растворов суперпластификатор «Полипласт СП-1» по ТУ 5870-005-58042865-05 (в форме порошка) (для контрольных составов);
2. Комплексная добавка, ускоряющая твердение бетона и строительного раствора «КДУ-1» по ТУ 5745-002-89182778-2012;
3. Добавка для бетонов и строительных растворов Viscocrete 20 HE производства фирмы Sika;
4. Углеродные нанотрубки «Graphistrength C 100» производства фирмы «Аркема» (Франция).

Результаты влияния различных добавок, структурированных углеродными нанотрубками, на кинетику набора прочности цементного камня приведен в таблице 1.

Таблица 1

Кинетика набора прочности модифицированного цементного камня

Состав	Добавка	УНТ	В/Ц	Плотность гр/см <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа			
					1 сутки	3 суток	7 суток	28 суток
1	-	-	0,28	2,178	44,07	76,38	82,5	98,3
2	СП-1 = 1 %	-	0,22	2,198	49,28	77,19	89,32	96,84
3	СП-1 = 1 %	0,0005 %	0,23	2,242	56,81	92,91	100,27	115,89
4	Sika Viscocrete 20 HE = 1 %	-	0,24	2,308	57,23	91,92	93,34	99,37
5	Sika Viscocrete 20 HE = 1 %	0,0005 %	0,24	2,236	60,34	108,48	115,54	138,62
6	КДУ=1,6 %	-	0,23	2,236	60,04	103,76	114,19	156,63
7	КДУ=1,6 %	0,0005 %	0,23	2,294	72,79	115,34	126,71	170,91

Анализ результатов, представленных в таблице 1, показывает, что введение многослойных углеродных нанотрубок «Graphistrength» в состав модифицирующих добавок позволяет увеличивать прочность цементного камня на сжатие на 30-65 % (в возрасте 1 суток) и 20-75 % (в возрасте 28 суток).

Конечной целью исследований являлась разработка оптимальных составов экономичного бетона класса В45 при расходе цемента не более 360-380 кг/м<sup>3</sup> при сохранении водонепроницаемости более W10 и морозостойкости более F300, а также разработать применительно к новым составам технологию получения ранней распалубочной прочности железобетонных изделий (более 15 МПа) в течение не более 8 часов при сохранении проектных показателей бетона. Областью использования разрабатываемых составов бетона являются железобетонные блоки обделки перегонных тоннелей Казанского метрополитена, получаемые из высокопрочного (В45) и водонепроницаемого (W>10) бетона. Углеродные нанотрубки вводились в состав бетонной смеси в количестве 0,0005 % от расхода цемента.

Таблица 2

## Кинетика набора прочности бетона

№	Цемент, кг	Песок, кг	Щебень, кг	Добавка КДУ-1, %	УНТ, %	Прочность образцов, МПа			
						8 часов	3 суток	7 суток	28 суток
1	355	865	1120	1,6	-	15,1	29,2	33,3	49,7
2	355	865	1120	1,6	0,0005	28,2	54,4	59,7	68,4

На базе лаборатории завода ЖБИ «Казметрострой» были проведены исследования эффективности применения комплексной добавки КДУ-1, структурированной углеродными нанотрубками, как модификатора твердения бетона следующих составов, представленных в таблице 3.

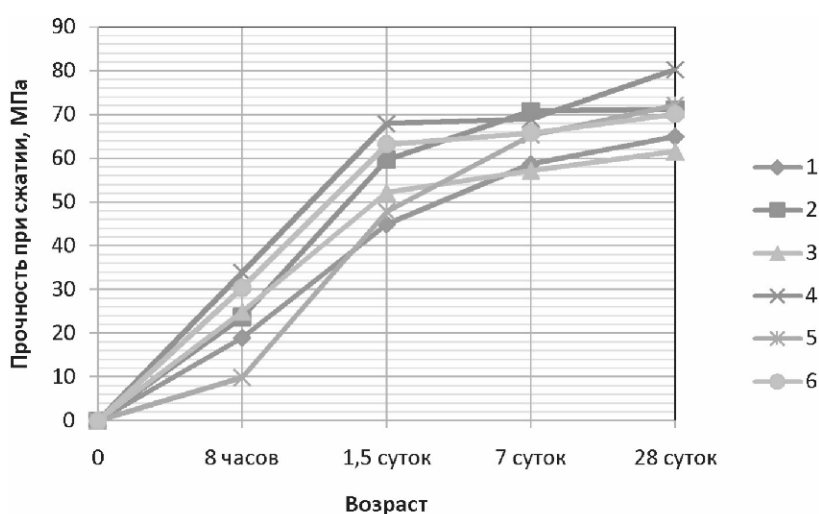
Таблица 3

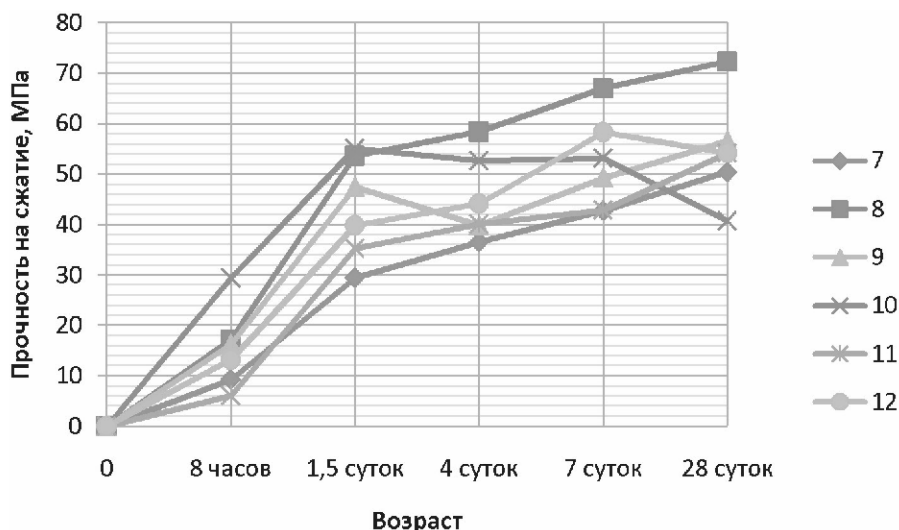
## Расход материалов на кубометр бетонной смеси

Производитель цемента	Цемент, кг	Песок, кг	Щебень, кг	Добавка	УНТ, %
1. «Осколцемент»	490	685	1200	СП-1	-
2. «Осколцемент»	490	685	1200	КДУ-1	0,0005
3. «Вольскцемент»	490	685	1200	СП-1	-
4. «Вольскцемент»	490	685	1200	КДУ-1	0,0005
5. «Мордовцемент»	490	685	1200	СП-1	-
6. «Мордовцемент»	490	685	1200	КДУ-1	0,0005
7. «Осколцемент»	355	795	1190	СП-1	-
8. «Осколцемент»	355	795	1190	КДУ-1	0,0005
9. «Вольскцемент»	355	795	1190	СП-1	-
10. «Вольскцемент»	355	795	1190	КДУ-1	0,0005
11. «Мордовцемент»	355	795	1190	СП-1	-
12. «Мордовцемент»	355	795	1190	КДУ-1	0,0005

Исследования влияния разработанной добавки на кинетику набора прочности бетона класса В45 проводились в соответствии с ГОСТ 10180-90. Исследовались составы с расходом цемента 490 и 355 кг/м<sup>3</sup>.

Результаты серии испытаний составов, указанных в таблице 3, представлены в графическом виде на рис. 1 и 2.

Рис. 1. Кинетика набора прочности составов бетона с расходом цемента 490 кг/м<sup>3</sup>

Рис. 2. Кинетика набора прочности составов бетона с расходом цемента 355 кг/м<sup>3</sup>

Анализ результатов показывает, что при расходе цемента 490 кг/м<sup>3</sup> наилучшие результаты зафиксированы на составе с разрабатываемой добавкой и цементном фирмы «Вольскцемент». При этом прочность бетона в ранние сроки твердения (8 часов) на 36 % превышает показатели контрольного состава на том же цементе.

При снижении расхода цемента до 350 кг/м<sup>3</sup> к 8 часам распалубочную прочность набирают лишь 2 состава бетона и оба они модифицированы добавкой КДУ-1, модифицированной углеродными нанотрубками. Рассматривая в дальнейшем кинетику твердения бетона на данных составах, видно, что наилучшие показатели у бетона на основе цемента производства ЗАО «Осколцемент». Марочную прочность бетон на данном составе достигает на 4 сутки твердения и составляет 58,4 МПа. Прочность же на 28 суток твердения достигает значения 72,3 МПа, что выше прочности контрольного состава на 43 %.

Испытания на изгиб проводились в соответствии с ГОСТ 10180-90. С целью испытания были изготовлены по 2 стандартных образца-балки с размерами сторон 10x10x40 см. Все образцы испытаны в возрасте 28 суток твердения. Условия твердения аналогичны тем, которые были при твердении образцов на сжатие. Результаты испытания приведены в таблице 4.

Таблица 4

## Результаты испытания образцов-балочек на изгиб

Состав	Производитель цемента	Расход материалов, кг/м <sup>3</sup>					Прочность при изгибе, МПа	
		Цемент	Песок	Щебень	СП-1	КДУ-1, %		УНТ, %
1	«Осколцемент»	355	795	1190	6,4	-	-	3,72
2	«Осколцемент»	355	795	1190	-	1,6	0,0005	6,08
3	«Мордовцемент»	355	795	1190	6,4	-	-	5,277
4	«Мордовцемент»	355	795	1190	-	1,6	0,0005	5,862
5	«Вольскцемент»	355	795	1190	6,4	-	-	5,15
6	«Вольскцемент»	355	795	1190	-	1,6	0,0005	5,949
7	«Осколцемент»	490	685	1200	9	-	-	6,381
8	«Осколцемент»	490	685	1219	-	1,6	0,0005	7,113
9	«Мордовцемент»	490	685	1200	9	-	-	6,159
10	«Мордовцемент»	490	685	1219	-	1,6	0,0005	6,708
11	«Вольскцемент»	490	685	1200	9	-	-	6,233
12	«Вольскцемент»	490	685	1200	-	1,6	0,0005	7,092

Анализ результатов, приведенных в таблице 4, показывает, что введение наномодифицированной добавки КДУ-1 в бетонную смесь с расходом цемента ЗАО «Осколцемент» 355 кг/м<sup>3</sup> позволяет увеличить прочность данного состава на изгиб в 28-суточном возрасте на 61 %, по сравнению с составом, модифицированным добавкой СП-1 («Полипласт»).

## Список литературы

1. Яковлев Г.И., Плеханова Т.А., Маева И.С., Макарова И.С., Фишер Г.-Б., Керене Я. Поризованные фторангидритовые композиции с нанодисперсным армированием // Материалы X Академических чтений РААСН «Достижения, проблемы и перспективные направления развития теории и практики строительного материаловедения». – Казань-Пенза, 24-29 апреля 2006. – С. 477-480.
2. 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.
3. Коротких Д.Н., Чернышов Е.М. Наноармирование структуры цементного камня кристаллами этрингита как средство повышения трещиностойкости бетонов // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура, 2008, № 1. – С. 67-72.
4. Крестинин А.В. Проблемы и перспективы развития индустрии углеродных нанотрубок в России // Российские нанотехнологии, 2007, Т. 2, № 5-6. – С.18-23.
5. Королев Е.В., Баженов Ю.М., Береговой В.А. Модифицирование строительных материалов наноуглеродными трубками и фуллеренами // Строительные материалы, 2006, № 8. – С. 2-4;
6. Gabidullin M.G., Khuzin A.F., Rakhimov R.Z., Gabidullina A.N., Yakovlev G.I. Comparative estimation of influence of CNT's «Graphistrength» and «Taunit» on the properties of cement paste and high-strength concrete with strength class B45 // Нанотехнологии для экологичного и долговечного строительства. Nanotechnology for green and sustainable construction: сборник трудов IV международной конференции, 23-27 марта, 2012. – Каир, Египет. – Ижевск: Изд-во ИжГТУ, 2012. – 83 с.

**Khuzin A.F.** – post-graduate student

E-mail: [airat-khuzin2010@yandex.ru](mailto:airat-khuzin2010@yandex.ru)

**Gabidullin M.G.** – doctor of technical sciences, professor

E-mail: [gabmah@mail.ru](mailto:gabmah@mail.ru)

**Badertdinov I.R.** – assistant

**Rakhimov R.Z.** – doctor of technical sciences, professor

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

**Abramov F.P.** – deputy director

**Yumakulov R.E.** – general director

E-mail: [fbt@inbox.ru](mailto:fbt@inbox.ru)

**LLC «RESURS +»**

The organization address: 420005, Russia, Kazan, 3rd Pobedilovskaya st., 3

**Nizembaev A.Sh.** – factory director

E-mail: [zavodmetrostroy@mail.ru](mailto:zavodmetrostroy@mail.ru)

**Perepelica E.M.** – head of laboratory

**MUE «Kazmetrostroy»**

The organization address: 420202, Russia, Kazan, Korotchenko st., 4

## Complex additives based on carbon nanotubes for rapid hardening high strength concrete

### Resume

Mail purpose of the research was to develop cost-optimal compositions of concrete class B45 in cement consumption up to 360-380 kg/m<sup>3</sup>, and to develop strength of concrete products (more than 15 MPa) for no more than 8 hours of curing. Developed area of the concrete composition are concrete blocks lining tunnels Kazan metro derived from high (B45) and waterproof (W > 10) concrete.

Analysis of the results shows that with consumption of cement 490 kg/m<sup>3</sup> the best results were recorded in the composition with developed additive. The strength of the concrete in the

early stages of hardening by 36 % more than in the control composition. By reducing the flow of cement to 350 kg/m<sup>3</sup> at 8 o'clock stripping strength gaining only 2 of concrete mix and both are modified by the KDU-1 with carbon nanotubes. Durability in a 28 day curing reach values 72,3 MPa, which is higher than the strength of the control by 43 %.

**Keywords:** cement stone, concrete, strength, carbon nanotubes, complex supplement.

### References

1. Yakovlev G.I., Plekhanov T.A., Maeva I.S., Makarov I.S., Fisher G.-B., Keren H. Porous forangidrite composition nanodispersed reinforcement // Proceedings of the X Academic readings RAASN «Achievements, problems and prospects for development of the theory and practice of building materials». – Kazan.-Penza, April 24-29, 2006. – P. 477-480.
2. Perfilov V.A., Atkin A., Kusmartseva O. Application of carbon nanotubes to increase the strength of foam concrete with polymer and basalt fiber // Technology of concrete, 2012, № 9/10. – P. 50-51.
3. Korotkyh D.N., Chernyshov E.M. Nanoscale reinforcement of cement stone structure with ettringite crystals have enhanced fracture toughness of concrete // Scientific Bulletin of the Voronezh State University of Architecture and Construction. Construction and Architecture, 2008, № 1. – P. 67-72.
4. Krestinin A.V. Problems and prospects of development of the industry of carbon nanotubes in Russia // Russian Nanotechnologies, 2007, Volume 2, № 5-6. – P. 18-23.
5. Korolev E.V., Bazhenov Yu.M., Beregovoi V.A. Modifying the construction materials with carbon nanotubes and fullerenes // Building Materials, 2006, № 8. – P. 2-4.
6. Gabidullin M.G., Khuzin A.F., Rakhimov R.Z., Gabidullina A.N., Yakovlev G.I. Comparative estimation of influence of CNT's «Graphistrength» and «Taunit» on the properties of cement paste and high-strength concrete with strength class B45 // Nanotechnology for sustainable and durable construction. Nanotechnology for green and sustainable construction: Proceedings of the IV International Conference March 23-27, 2012. – Cairo, Egypt. – Izhevsk: Izhevsk State Technical University Publishing House, 2012. – 83 p.