

**ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ
СПЕЦИАЛЬНОСТИ «ПРОМЫШЛЕННОЕ
И ГРАЖДАНСКОЕ СТРОИТЕЛЬСТВО»**
(г. Минск, БНТУ — 24.05.2011)

УДК 621.762; 691.002(032)

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВЕЩЕСТВ
НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ**

РЯБЧИКОВ П.В., БАТЯНОВСКИЙ Э.И.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

В НИИЛ БиСМ и кафедрой ТБ и СМ проводятся системные исследования влияния углеродных наноматериалов (УНМ), технологию получения которых разработал и освоил Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, на свойства строительных материалов, в частности, цемента и цементного (тяжелого) бетона.

В настоящей статье приводятся экспериментальные данные по исследованию влияния УНМ на стандартизированные реологические (технологические) свойства бетонных смесей: на изменение формуемости во времени пластичных (низкопластичных, высокопластичных и литых) и жестких бетонных смесей; на водо – и растворотделение (как факторов возможного расслоения и ухудшения их формовочных свойств и качества бетона) пластичных смесей; на возможное изменение средней плотности свежееотформованного бетона с УНМ, как следствия от ухудшения формуемости бетонных смесей, приводящего к снижению физико-технических характеристик бетона (прочности, проницаемости, стойкости в агрессивных эксплуатационных средах, долговечности).

ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

В исследованиях использовались материалы со следующими характеристиками.

Вязущие – португальцемен ОАО «Красносельскцемент» марки: М500-Д0, активностью: $R_c \sim 48 \dots 50$ МПа; показателем нормальной плотности (НГ) 25...27 %;

Песок – природный; с модулем крупности: $M_k \sim 2,8 \dots 3,0$; насыпной плотностью: $\rho_0 \sim 1580$ кг/м³;

Щебень гранитный (Микашевичи) фракции 5 – 10 и 10 – 20 мм; прочностью (по дробимости) 140 МПа, насыпной плотностью: $\rho_0 \sim 1380$ кг/м³;

Щебень гранитный кубовидный – фракции 2 – 4 и 4 – 6,2 мм; прочностью (по дробимости) 140 МПа, насыпной плотностью: $\rho_0 \sim 1360 \dots 1420$ кг/м³;

Микрокремнезем – с содержанием аморфного диоксида кремния не менее 85 % по массе; потери при прокаливании не более 4,0%; удельная поверхность (по методу БЭТ) $\sim 15,0$ м²/г;

Гранитный отсев - насыпной плотностью: $\rho_0 \sim 1550$ кг/м³; плотность измельченной горной породы: ~ 2740 кг/м³; отсев молоты в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности (по прибору типа ПСХ) $S_{уд} \sim 3000 \dots 3300$ см²/г.

Добавка-гиперпластификатор «Стахемент 2000» – это пластифицирующая добавка для бетонных смесей и растворов отечественного производства. По эффективности пластифицирующего действия относится к пластифицирующим добавкам I группы (суперпластификаторы с повышенным водоредуцирующим эффектом) согласно СТБ 1112-98.

Характеристика использованных углеродных наноматериалов. Для осуществления экспериментов институтом «ИТМО» им. А.В. Лыкова НАН Беларуси предоставлялись разновидности УНМ, полученные по разным технологиям и из различающегося исходного сырья под кодовыми наименованиями или в виде порядкового номера вещества. Испытания проводились с использованием углеродных наноматериалов (УНМ), полученных в плазмохимических реакторах из смеси: метан – воздух, а также из торфа в высокотемпературном реакторе. Плазмохимические реакторы характеризовались разной производительностью: 5 г/ч; 10 г/ч и 100 г/ч, а в случае получения УНМ из торфа – высокотемпературный реактор, обеспечи-

вавший производительность до 1 кг/ч. Вещества УНМ, получаемые в разных реакторах, представляют собой смесь различных форм углерода с характерными размерами от десятков нанометров до нескольких микрон и содержат структурированные углеродные нанотрубки и нановолокна, а также аморфный углерод, графитоподобные частицы и до 5% от массы примесей металла. Массовая доля структурированного углеродного материала в зависимости от типа и режима работы реактора и дополнительной обработки полученного материала может изменяться от 5% до 70% от общей массы твердой фазы.

Вследствие малого собственного размера частицы УНМ при комнатной температуре и атмосферном давлении начинают «самоорганизовываться», объединяясь и укрупняясь до микроскопических «гранул». Процесс образования гранул обусловлен наличием сил Ван-дер-Ваальса, которые действуют между отдельными углеродными наночастицами. Это свойство УНМ препятствует прямому получению материала из отдельных, «независимых» друг от друга частиц, а в результате понижает эффективность их влияния на характеристики цемента и бетона, поскольку УНМ, полученный из реактора, представляет собой полидисперсный самопроизвольно «сгруппировавшийся» материал, состоящий из укрупненных гранул микронного размера. В результате может быть существенно снижена удельная поверхность и энергетическая активность вещества УНМ. Поэтому одной из ключевых проблем последующего равномерного распределения вещества УНМ в объеме бетонной смеси в виде отдельных элементарных частиц и достижения наибольшей эффективности в бетоне является диспергация исходного материала при его «очистке» на стадии получения и на стадии введения в бетон.

В экспериментах использовали твердофазные углеродные наноматериалы.

Дополнительно к этому в ряде случаев изменяли количество вводимой добавки, а также количество микрокремнезема и каменной муки с целью подтверждения ранее выявленного оптимума ее содержания относительно массы цемента.

На начальном этапе были подобраны составы бетона, обеспечивающие разный уровень его прочности на сжатие в диапазоне значений 60...140 МПа (в статье не приводятся). Затем в бетон различной прочности вводили добавку УНМ в установленном ранее оптимальном количестве, соответствующим по данным предыдущих исследований 0,05 % от массы цемента

На основании полученных данных по прочности бетона и наиболее эффективных видах углеродных наноматериалов исследовали реологические стандартизированные свойства бетонных смесей для высокопрочного бетона.

Основное внимание было уделено пластичным бетонным смесям, т.к. они преимущественно используются в монолитном строительстве и при производстве сборного бетона и железобетона. Для исследований был использован весь стандартизированный диапазон консистенций бетонных смесей, не отличающийся по характеристике подвижности (осадке стандартного конуса или по растеканию стандартного конуса) в Беларуси и в странах Евросоюза, а фактически – от мировой строительной практики.

Эксперименты были выполнены с учетом стандартных методик СТБ 1545-2005.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ (ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ) СВОЙСТВА ПЛАСТИЧНЫХ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Данные об изменениях формуемости смесей различной консистенции «без» и при различии УНМ приведены на рис. 1 и 2. Бетонные смеси с осадкой конуса, соответствующей маркам П4 и П5, получены с дозировкой пластификатора «Стахемент 2000» в количестве 0,4 и 0,8 % от массы цемента соответственно.

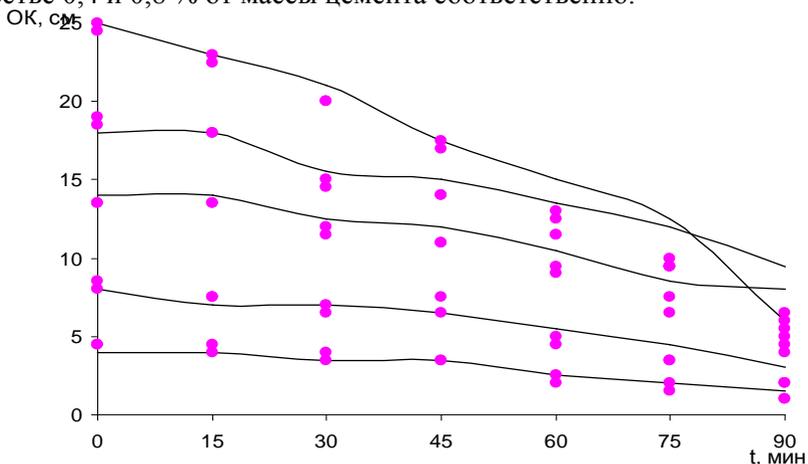


Рис. 1. Тенденция изменений подвижности бетонных смесей «рядового» бетона (сплошная линия – составы без УНМ; точками нанесены данные для составов с УНМ).

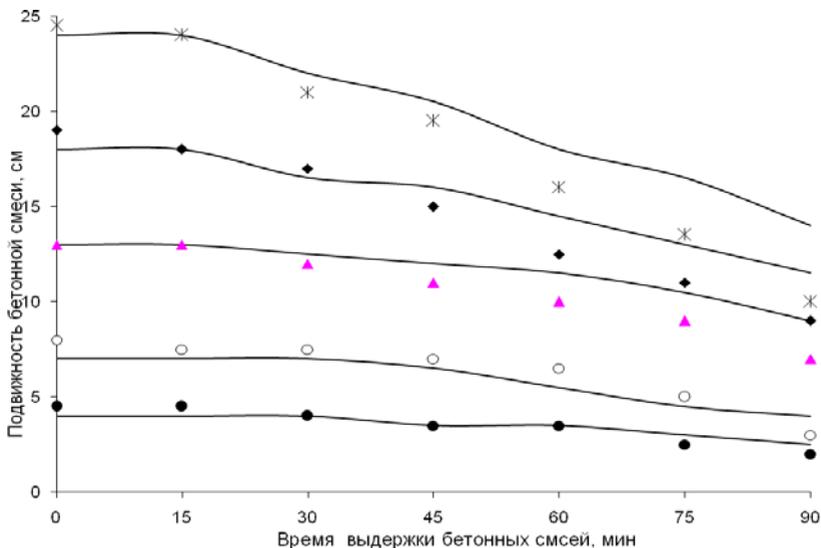


Рис. 2. Тенденция изменений подвижности бетонных смесей высокопрочного бетона (сплошная линия – составы без УНМ; условными символами нанесены данные для составов с УНМ П5 жжж; П4 ◇◇◇; П3 △△△; П2 ○○○; П1 ●●●).

Анализ результатов испытаний показывает следующее.

Во всех случаях имеет место незначительное сокращение срока сохраняемости осадки конуса бетонных смесей с добавкой УНМ, в сравнении с равноподвижными в начале эксперимента смесями без добавки УНМ.

Эта тенденция иллюстрируется расположением на рис. 38 фактических данных по смесям с УНМ (нанесены точками) постоянно ниже сплошных линий-графиков (построены по данным для смесей без УНМ) начиная с 60 мин от начала испытаний. До этой отметки времени имеет место практическое совпадение данных по величине осадки конуса смесей с УНМ и без добавки. Оценка отклонений, системно проявляющихся после 60...90 мин хранения смесей различной консистенции показывает следующее.

Для марки П1 снижение осадки конуса смесей с добавкой УНМ для 60, 75 и 90 мин соответственно составляет:

$$\Delta_{60} = (2,5 - 2,25) : 2,5 \cdot 100 = 10 \%$$

$$\Delta_{75} = (2,5-1,75):2,0 \cdot 100 = 12,5 \ %;$$

$$\Delta_{90} = (1,5-1,0):1,5 \cdot 100 = 33,3 \ %.$$

Для других марок по подвижности, равного периода в 60, 75 и 90 мин соответственно:

$$\text{для П2} - 13,6; 16,6 \text{ и } 33,3 \ %;$$

$$\text{для П3} - 14,3; 17,6 \text{ и } 34,4 \ %;$$

$$\text{для П4} - 14,6; 20,8 \text{ и } 34,2 \ %;$$

$$\text{для П5} - 15,7; 22,0 \text{ и } 37,5 \ %.$$

В целом снижение подвижности бетонных смесей с УНМ после 60...90 мин хранения составляет от 10...15 % до 30...37,5 %. При этом в несколько большей степени снижение пластичности относится к высокопластичным и литым смесям марок П4 и П5.

Одновременно следует отметить прогнозируемость влияния вещества УНМ на кинетику изменений пластичности и возможность учета этого влияния при их практическом использовании.

Эта тенденция иллюстрируется расположением на рис. 2 фактических данных по смесям с УНМ (нанесены условными символами) постоянно ниже сплошных линий-графиков (построены по данным для смесей без УНМ) начиная с 60 мин от начала испытаний. До этой отметки времени имеет место практическое совпадение данных по величине осадки конуса смесей с УНМ и без добавки. Оценка отклонений, системно проявляющихся после 60...90 мин хранения смесей различной консистенции показывает следующее.

Для марки П1 снижение осадки конуса смесей с добавкой УНМ для 60, 75 и 90 мин соответственно составляет:

$$\Delta_{60} = (3,5-3,25):3,5 \cdot 100 = 7,1 \ %;$$

$$\Delta_{75} = (3,0-2,5):3,0 \cdot 100 = 16,6 \ %;$$

$$\Delta_{90} = (2,5-2,0):2,5 \cdot 100 = 20,0 \ % \text{ или } K_{90} = 1 - 0,2 = 0,8.$$

Для других марок по подвижности, равного периода в 60, 75 и 90 мин соответственно:

$$\text{для П2} - +18,2; +11,1 \text{ и } -25,0 \ %, \text{ или } K_{90} = 1 - 0,25 = 0,75;$$

$$\text{для П3} - 13,0; 14,3 \text{ и } 22,2 \ %, \text{ или } K_{90} = 1 - 0,22 = 0,78;$$

$$\text{для П4} - 13,8; 15,8 \text{ и } 21,7 \ %, \text{ или } K_{90} = 1 - 0,22 = 0,78;$$

$$\text{для П5} - 11,1; 28,2 \text{ и } 28,5 \ %, \text{ или } K_{90} = 1 - 0,29 = 0,71.$$

В целом снижение подвижности бетонных смесей с УНМ после 60...90 мин хранения составляет от 10...15 % до 20...30 %. При этом в несколько большей степени снижение пластичности относится к высокопластичным и литым смесям марок П4 и П5.

Одновременно следует отметить прогнозируемость влияния вещества УНМ на кинетику изменений пластичности и возможность учета этого влияния при их практическом использовании в виде системы поправочных коэффициентов, например, $K_{60} \sim 0,9 \dots 0,85$ или $K_{90} \sim 0,8 \dots 0,7$ для диапазона начальной консистенции: П1...П5 соответственно.

ВОДОУДЕЛЕНИЕ ПЛАСТИЧНЫХ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Водоотделение бетонных смесей, это проявление передозировки воды над необходимым ее количеством, которое может быть удержано частицами твердой фазы в бетоне за счет потенциала ее поверхности. Наибольшей «водоудерживающей» способностью в бетоне обладает цемент, т.к. именно вяжущее из-за своей дисперсности характеризуется наибольшим значением потенциала поверхности.

Повышенным потенциалом поверхности обладают глинистые и илестые частицы, образующие пылевидные фракции в заполнителях, что отражается в росте водопотребности заполнителей и бетона равной подвижности с их наличием и ростом содержания. Одновременно они "стабилизируют" пластичную бетонную смесь снижая или полностью устраняя эффект ее расслоения.

Эту же функцию в высокопрочных бетонах выполняют на начальном отрезке времени после приготовления бетонной смеси вводимая в состав каменная мука. В начальный период времени эта составляющая (наряду с добавкой микрокремнезема) обеспечивает нерасслоение смеси, фактически – будущую однородность структуры и физико-технических характеристик бетона.

Таким образом, физическая основа проявления эффекта водоотделения, это наличие в бетоне жидкости в количестве, которое превышает некоторый предел суммарных сил поверхности твердой фазы, входящей в его состав. В результате проявления сил гравитационного притяжения (седиментации), а также эффекта контракции (стяжения, уменьшения объема при гидратации цемента) цементного теста из объема бетона мигрирует «свободная» (не связанная) вода и накапливается на поверхности образца или изделия.

Это явление характерно для пластичных смесей, начальное водосодержание которых превышает предел совокупного потенциала поверхности твердой фазы (цемента, мелкого и крупного заполнителей, а при наличии – и минеральных добавок, в частности, микрокремнезема и каменной муки) и возрастает количественно с увеличением начального водосодержания бетона.

Изменение водоотделения бетонных смесей под влиянием нанодобавки, вводимой в бетон в количестве до 0,5 % от массы цемента для "рядовых" бетонов исследовали на смесях состава соответствовавшего подвижности П2. Подвижность марки П2 принята потому, что бетон такой подвижности в строительной практике преимущественно приготавливают без химических добавок - пластификаторов, которые способствуют снижению начального водосодержания бетона и изменяют условия водоотделения (снижают его).

Для высокопрочного бетона приведены данные по литой бетонной смеси (П5; ОК ~ 24...25 см), приготовленной с введением 3 % добавки-пластификатора от массы цемента. Характеризуя наибольшей пластичностью эта смесь (предположительно) может иметь соответственно значительное водоотделение.

Методика экспериментов соответствовала изложенной в п. 8.4 СТБ 1545-2005.

Из результатов экспериментов, представленных в виде общей тенденции на рис. 3, следует что введение нанодобавки в оптимальной дозировке (~ 0,05 % от МЦ) практически не влияет на водоотделение смесей для высокопрочного бетона; с ростом дозировки УНМ несколько снижает водоотделение бетонных смесей, что в целом является положительным фактором воздействия. В частности улучшаются условия для транспортирования бетонных смесей, включая способ подачи их с помощью нагнетания (бетононасосами, пневмонагнетателями).

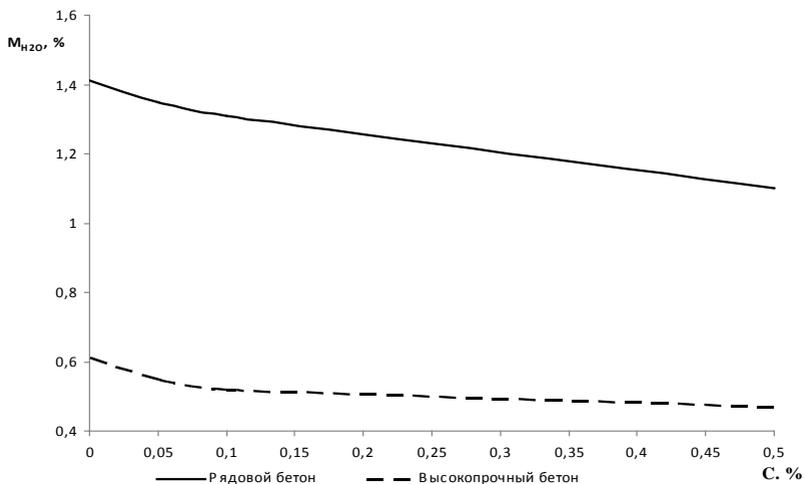


Рис. 3. Тенденция изменения водоотделения пластичных бетонных смесей.

РАСТВОРООТДЕЛЕНИЕ И СРЕДНЯЯ ПЛОТНОСТЬ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Раствороотделение бетонных смесей характеризует ее расслаиваемость при динамическом воздействии, возникающем при уплотнении или транспортировании. Сущность определения этой характеристики заключается в проявлении расслоения смеси под воздействием динамических импульсов, в результате которого появляются различия состава исходного бетона в верхней и нижней части образца в процессе вибрирования на лабораторной виброплощадке со стандартными параметрами (амплитуда: $A \sim 0,5 \pm 0,05$, мм; частота: $f \sim 2900 \pm 100$, кол/мин).

Эти различия состава оцениваются по содержанию растворной составляющей бетона в верхней и нижней части мерного сосуда (объем 5 л) после вибрирования пластичных смесей марок П1 и П2 в течение 25 с, марки П3 – 10 с, марок П4 и П5 – в течение 3...7 с. Эксперименты по определению раствораотделения бетонных смесей и зависимости этого явления от наличия и дозировки в бетон нанодобавки выполнили по методике СТБ 1545-2005 на составе "рядового" бетона подвижностью марки П2 (ОК~ 7...8 см), а также

для смесей высокопрочного бетона подвижностью марок П2 (ОК~ 8...9 см) и литой – П5 (ОК 22...24 см).

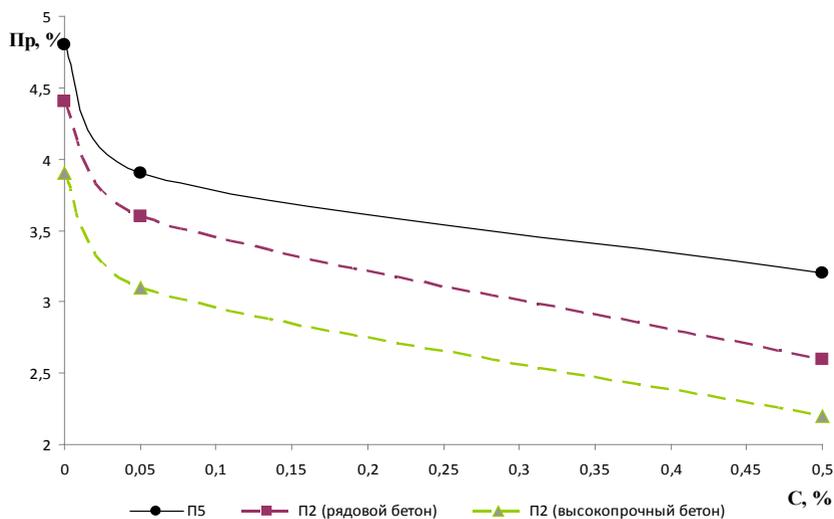


Рис. 4. Тенденция изменения раствороотделения бетонных смесей.

Результаты исследований, представленные на рис. 4, свидетельствуют о снижении раствороотделения под влиянием вещества нанодобавки. Этот эффект непосредственно связан с ранее выявленным понижением водоотделения бетонных смесей, модифицированных нанодобавкой, и в целом способствует повышению качества бетона за счет формирования более однородной структуры материала.

Оценка технологических свойств жестких бетонных смесей, путем определения показателя их жесткости «без и с» нанодобавкой (по методике СТБ 1545-2005 с использованием прибора Красного) выполнена на составах марок по жесткости «Ж1» и «Ж2». Выбор этих марок обусловлен тем, что указанная консистенция наиболее широко используется при массовом производстве бетонных и железобетонных изделий и конструкций в строительной отрасли.

Результаты экспериментов частично представлены на рис. 5 и 6.

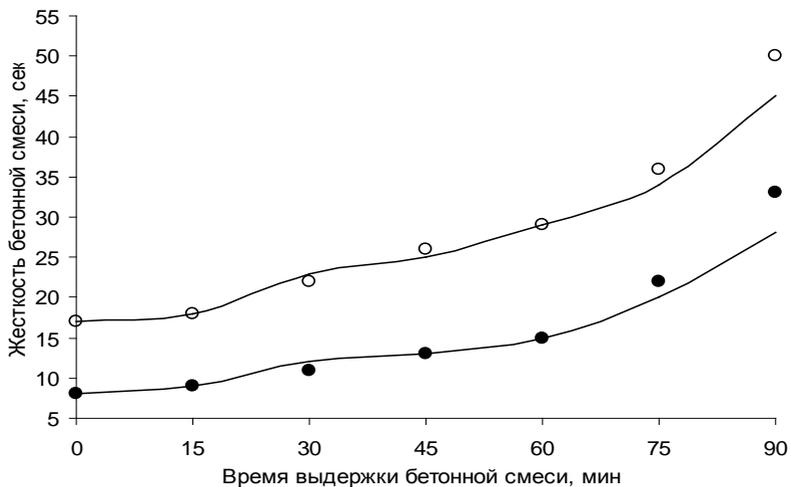


Рис. 5. Тенденция изменения показателя жесткости рядового бетона. (сплошная линия – составы без УНМ; точками нанесены данные для составов с УНМ).

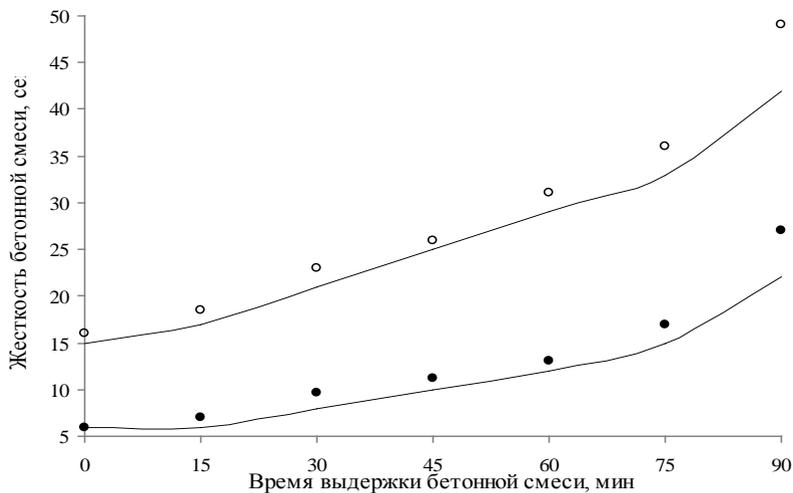


Рис. 6. Тенденция изменения показателя жесткости высокопрочного бетона. (сплошная линия – составы без УНМ; точками нанесены данные для составов с УНМ).

Установлено, что введение нанодобавки в жесткие бетонные смеси не изменяет показателя жесткости и, соответственно, формуемости таких смесей до времени их хранения в 60 мин. К 75 мин намечается тенденция роста показателей жесткости смесей с УНМ и к 90 мин от момента начала эксперимента эта тенденция переходит в закономерность.

При этом рост показателя жесткости через 75...90 мин хранения бетонных смесей с УНМ составил, примерно, от 10 до 20 % соответственно, что как и в случае с пластичными смесями может быть учтено соответствующим поправочным коэффициентом.

ВЫВОДЫ

Исследованы закономерности влияния углеродных наноматериалов на реологические (технологические) параметры и свойства бетонных смесей рядовых и высокопрочных бетонов и их изменение во времени.

Анализ данных о стандартизированных технологических свойствах бетонных смесей, в которые были введены вещества УНМ, показывает отсутствие отрицательного воздействия их на всю совокупность технологических характеристик смесей: сохраняемость во времени формовочных смесей (осадки конуса или показателя жесткости), плотности и однородности (по водоотделению и растворотделению), что свидетельствует о возможности применения УНМ без корректировки соответствующих положений нормативно-технической документации на бетонные смеси.

Выявленная тенденция ускоренного уменьшения подвижности бетонных смесей с УНМ после 60...75 мин хранения не является исключением из общих правил и тенденций, проявляющихся при применении химических добавок в бетонах. Практически почти все химические вещества, ускоряющие твердение бетона, одновременно вызывают ускоренное (иногда – чрезвычайно) снижение пластичности бетонных смесей.

Это явление связано с повышением темпа развития процесса гидролиза цемента с поверхности его частиц (флоккул), перехода все возрастающего количества ионов клинкерных минералов в окружающую частицы цемента жидкость, связывание последней

вначале физически (за счет потенциала поверхности элементарных частиц), а затем – химически. В последнем случае развивается процесс гидратации, сопровождающийся образованием кристаллогидратов клинкерных минералов. Вначале алюминатной группы, а затем алюмо-ферритной и силикатной.

В целом развитие этих процессов сопровождается постоянным перераспределением при нарастающем количестве связанной физико-химически воды затворения, что и приводит к потере подвижности пластичной смеси и к росту показателя жесткости жестких бетонных смесей.

Ускорение гидролизно-гидратационных процессов при введении УНМ может быть связано как с их воздействием на гидролиз цемента, так и на его гидратацию и образование кристаллогидратов клинкерных минералов. Выявление их роли является одной из задач дальнейших исследований.

По результатам исследований влияния УНМ на изменение реологических (технологических) свойств бетонных смесей можно сделать вывод о его предсказуемости и возможности учета этого влияния при практическом применении таких добавок в бетон.

Конкретные рекомендации следует разрабатывать применительно к видам используемых УНМ и условий их применения в бетоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. СТБ 1112-98 Добавки для бетонов. Общие технические условия.
2. СТБ 1545-2005 Смеси бетонные. Методы испытаний.
3. СТБ 1035-96 Смеси бетонные. Технические условия.
4. EN 206-1 Бетон. Ч. 1: Установление требований, свойства, изготовление и соответствие.
5. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона / И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1981. – С. 208–225.