

БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 666.972;  
693.54

**РЯБЧИКОВ**  
**Павел Владимирович**

**ТЕХНОЛОГИЯ И ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТЯЖЕЛОГО БЕТОНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО  
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук  
по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия

Минск, 2017

Репозиторий БНТУ

Научная работа выполнена в Белорусском национальном техническом университете

Научный руководитель

**Батяновский Эдуард Иванович,**  
доктор технических наук, профессор,  
зав. кафедрой «Технология бетона и строительные материалы» Белорусского национального технического университета

Официальные оппоненты:

**Блещик Николай Павлович,**  
доктор технических наук, профессор,  
главный научный сотрудник Научно-исследовательского республиканского унитарного предприятия по строительству «Институт БелНИИС»;

**Мечай Александр Анатольевич,**  
кандидат технических наук, доцент, зав. кафедрой «Химической технологии вяжущих материалов» УО «Белорусский государственный технологический университет»

Оппонирующая организация

Государственное предприятие «Институт жилища – НИПТИС имени С.С. Атаева»

Защита состоится 10 февраля 2017 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.05.05 при Белорусском национальном техническом университете по адресу: 220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, главный корпус, ауд. 202. Телефон ученого секретаря 8(017) 267-92-01. E-mail: kovshar-36@tut.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского национального технического университета.

Автореферат разослан «\_\_\_» января 2017 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
кандидат технических наук

С.Н. Ковшар

© Рябчиков П.В., 2017  
© Белорусский национальный  
технический университет, 2017

Репозиторий БНТУ

## ВВЕДЕНИЕ

С появлением и развитием в 2000-х гг. отечественного производства углеродных наноматериалов, характеризующихся уникальным структурным строением и свойствами, возникла актуальность исследований с целью их практического применения для повышения качественных характеристик цементного бетона.

В 2006 г. в Белорусском национальном техническом университете начались исследования, направленные на оценку эффективности применения в цементном бетоне углеродных наноматериалов (УНМ). Технология их получения была разработана и запатентована в институте «ИТМО им. А.В. Лыкова» НАН Беларуси: разработчики – академик С.А. Жданок (в настоящее время – председатель совета директоров Научно-производственного предприятия «Передовые исследования и технологии»), с сотрудниками – А.В. Крауклисом, П.П. Самцовым, В.М. Волжанкиным, Л.Р. Солнцевым. Результаты этих исследований представлены в настоящей диссертации, так как ее автор являлся основным исполнителем вначале экспериментальной части, а затем и всего комплекса исследований по данному направлению.

Впервые предстояло выявить возможную эффективность отечественных УНМ в конструкционном цементном тяжелом бетоне с позиций повышения его качественных характеристик, установить причинно-следственную связь возможных изменений в развитии химических реакций цемента с водой в присутствии УНМ и в продуктах гидратации цемента, как следствия этих изменений. Следовало определить эффективность разновидностей УНМ, полученных разными способами, их рациональные дозировки и приемы введения в бетонные смеси. Предстояло дать оценку изменений не только технологии получения бетона, «модифицированного» УНМ, но и определить наиболее рациональную область его применения, особенно с учетом достаточно высокой стоимости УНМ на момент начала исследований.

Эти задачи невозможно было решить без установления «механизма» воздействия на твердеющий цемент введенных в него УНМ. С этой целью были выполнены комплексные физико-химические исследования, по выявлению морфологических изменений в продуктах гидратации цемента, содержащего УНМ, методами рентгено-фазового и дериватографического анализов, изменений в количестве химически связываемой цементом воды, а также осуществлены механические испытания цементного камня и бетона на изменение характеристик при сжатии, растяжении и изгибе. В совокупности эти результаты позволили подтвердить рабочую гипотезу исследований о физической природе эффективности УНМ, заключающейся в их энергетической активности и «нано-, микроармирующем» эффектах, проявляющихся как на стадии гидратации цемента, так и при формировании кристаллогидратной структуры цементного камня.

Настоящая диссертация отражает ход и результаты исследований по разработке технологии бетона, содержащего углеродные наноматериалы.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами**

Работа содержит результаты исследований автора, полученные при выполнении в БНТУ в 2006 – 2009 гг. заданий Министерства образования Республики Бе-

ларусь и Национальной академии наук Беларуси по ГБ № 06-88 (№ГР 20064563) «Разработка бетонов нового поколения, модифицированных углеродными нановеществами», в 2009 – 2010 гг. заданий по х/д №324/09с (№ГР 20090476) «Исследование физико-технических свойств и разработка технологии цементных бетонов, модифицированных нанокремнекислотными добавками», а также заданий ГНТП «Строительные материалы и технологии» по договору с Минстройархитектуры РБ №2-БФН/12 в 2012 - 2013 гг. по теме «Провести исследования, разработать и внедрить технологию получения и применения тяжелого бетона прочностью 100...150 МПа в сборных и монолитных строительных конструкциях, включая модификацию прочностных свойств бетона углеродными наноматериалами», что соответствует перечню приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011 – 2015 гг., утвержденного постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010 г. № 585.

**Цель и задачи исследования.** Цель исследования – выявить закономерности влияния отечественных углеродных наноматериалов на физико-технические свойства тяжелого цементного бетона и на этом основании разработать усовершенствованную технологию бетона, модифицированного углеродными наноматериалами.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

- выявить закономерности влияния разновидностей отечественных углеродных наноматериалов (УНМ) на свойства цемента, кинетику твердения и уровень прочности цементного камня, установить наиболее эффективные УНМ с позиций повышения прочности цементного камня и их оптимальную дозировку;

- выявить и обосновать «механизм» действия УНМ, обеспечивающий их эффективность, отраженную в росте прочности цементного камня и цементного бетона;

- разработать технологию бетона, модифицированного углеродными нановеществами, включающую:

- экспериментальное обоснование способов введения УНМ в бетон, т.е. технологию его приготовления;

- экспериментальное выявление закономерностей влияния УНМ на сохранение технологических свойств бетонных смесей;

- экспериментальную оценку совместного влияния УНМ и режимов твердения на кинетику роста и уровень прочности конструкционного тяжелого бетона;

- экспериментальную оценку влияния УНМ на упруго-деформативные и эксплуатационные свойства конструкционного тяжелого бетона, включая высокопрочный бетон;

- разработать технологический регламент, обобщающий результаты экспериментальной отработки технологии бетона, модифицированного УНМ, а также решить задачу производственной апробации результатов исследований.

Таким образом, *объектом исследований* являлся тяжелый конструкционный бетон, а *предметом исследований* – свойства цемента, цементного камня, бетонных смесей и бетона под влиянием УНМ.

*Основной гипотезой*, которая получила экспериментальное подтверждение, было предположение о том, что введение в цементный бетон структурированного УНМ, характеризующегося своеобразием структурного строения, высокой дис-

персностью и связанным с ней значительным энергетическим потенциалом, будет способствовать повышению темпа роста и уровня его прочности и плотности, а на этой основе – всей совокупности физико-технических свойств.

**Научная новизна** результатов диссертационного исследования заключается в том, что впервые изучена возможность применения и выявлена эффективность отечественных УНМ в тяжелых конструкционных бетонах, включая высокопрочный бетон ( $f_{cm,28} \sim 100 \dots 150$  МПа), что создало необходимые предпосылки для их практического применения.

Предложена гипотеза «механизма» действия структурированного УНМ в цементном камне и, соответственно, в тяжелом бетоне, который имеет физическую природу и обеспечивает рост плотности и прочности за счет двоякого действия: как «квазицентров» кристаллизации, ускоряющих процесс возникновения и способствующих увеличению количества кристаллогидратных новообразований при реакции цемента с водой, а также за счет эффекта от нано-, микроармирования при формировании структуры этих новообразований и структуры цементного камня в целом в процессе его твердения.

Научную значимость имеют данные рентгено-фазового анализа, свидетельствующие об отсутствии изменений в морфологии новообразований проб затвердевшего цементного камня с УНМ, что подтверждает отсутствие его химического взаимодействия с продуктами гидратации цемента, а также данные дериватографического анализа аналогичных проб в диапазоне температур более 650 °С, выявивших отличие дериватограмм в зоне высокотемпературного разложения цементного камня с УНМ и без него. Так, однозначно выраженный эндотермический эффект при разложении кристаллогидратных новообразований «чистого» цементного камня сменился совокупностью последовательных эндотермических и экзотермических «мини эффектов», что связано (экзотермические проявления) с присутствием вещества УНМ и является основой повышения огнестойкости бетона с УНМ, экспериментально подтвержденной в данном диссертационном исследовании. При этом установлено, что суммарная площадь эндотермических эффектов в пробах с УНМ на 4...6 % превышает аналогичную для «чистого» цементного камня, что свидетельствует о большем количестве разлагающихся новообразований.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- экспериментально выявленные закономерности влияния разновидностей отечественных УНМ на свойства цемента и цементного камня, позволившие установить (по критериям темпа роста и уровня прочности цементного камня) наиболее эффективный углеродный наноматериал, получивший в исследованиях маркировку «УНМ-1», и определить его оптимальную дозировку, соответствующую 0,05 % от массы цемента (МЦ), что подтверждено ростом прочности цементного камня до 40...45 % в 1 сутки твердения и до 20...25 % к 28 суткам;

- данные комплексных экспериментальных исследований влияния вещества «УНМ-1» на развитие и состав продуктов реакций цемента с водой в его присутствии, включающие оценку изменений в количестве химически связанной воды (ХСВ), высокотемпературное разложение проб цементного камня и рентгено-фазовый анализ аналогичных проб, подтвердившие, с одной стороны, увеличение

количества ХСВ в пробах с «УНМ-1» (наибольшее для дозировки ~ 0,05 % от МЦ), а с другой – отсутствие в пробах с «УНМ-1» дополнительных (отличающихся от «чистого» цемента) кристаллогидратных или иных новообразований, что исключает химическое взаимодействие и позволяет считать механизм действия «УНМ-1» явлением, имеющим физическую природу;

- выявленные закономерности изменений во времени формовочных свойств пластичных (марок П1...П5) бетонных смесей с УНМ и их учет путем введения понижающего поправочного коэффициента: 0,9...0,7, а также влияния вещества «УНМ-1» и режимов твердения (20...80) °С на темп роста и уровень прочности бетона, обеспечивающего повышение его прочности (на сжатие, изгиб, растяжение) до ~ 30...35 % в первые сутки и до ~ 15...25 % к проектному возрасту (28 суток) для одинаковых условий твердения;

- экспериментально выявленную зависимость более значительного роста прочности бетона в проектном возрасте на осевое растяжение, составившее до ~ 25 %, а также на растяжение при изгибе – до 19 %, по сравнению со сжатием – до 15 %, что подтверждает исходную гипотезу в части нано-, микроармирования структуры кристаллогидратных новообразований и цементного камня в целом, т.к. отражает возрастающую способность бетона, содержащего структурированный трубчатый УНМ, сопротивляться именно растягивающим усилиям;

- данные экспериментальных исследований влияния вещества «УНМ-1» на основные физико-технические свойства и характеристики конструкционного цементного бетона (приведены в таблице 2 автореферата), что подтверждает исходную гипотезу в части повышения плотности и прочности формирующейся структуры цементного камня и бетона под его влиянием;

- результаты производственной апробации диссертационного исследования, показавшие, что использование комплексной добавки «УКД-1» содержащей в составе вещество «УНМ-1», позволяет на 10 % снизить расход цемента и до двух раз сократить расход тепловой энергии на прогрев бетона.

**Личный вклад соискателя.** Диссертационная работа представляет собой самостоятельный труд соискателя. Совместно с научным руководителем профессором Э.И. Батыновским оценивался выбор направления исследований, а также результаты обобщения теоретических и экспериментальных данных.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты диссертации представлены на следующих научных конференциях: XIV международном научно-практическом семинаре (г. Минск, 2006 г.); 5-й Международной научно-технической конференции «Наука – образованию, производству, экономике» (г. Минск, 2007 г.); XV Международном научно-методическом семинаре «Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь» (г. Новополоцк, 27-28 ноября 2008 г.); XVI Международном научно-практическом семинаре «Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь» (г. Брест, 28-30 мая 2009 г.); XVII Международном научно-методическом семинаре «Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь» (г. Гродно, 27-28 мая 2010 г.); 8-й Международной научно-технической конференции «Наука – образованию, производству, экономике»



(г. Минск, 5 мая 2010 г.); III Международный симпозиум «Проблемы современного бетона и железобетона» (г. Минск, 9-11 ноября 2011 г.); XIX Международном научно-методическом семинаре «Перспективные направления инновационного развития строительства и подготовки инженерных кадров» (г. Брест, 23-25 октября 2014 г.); XX Международном научно-методическом семинаре «Перспективные направления инновационного развития строительства и подготовке инженерных кадров» (г. Гродно, 17-19 февраля 2016 г.).

**Опубликованность результатов диссертации.** Основные положения диссертационной работы отражены в 21 публикации, в том числе в 4 статьях в изданиях по перечню ВАК, 17 в статьях и материалах докладов научно-технических конференций. Общий объем публикаций составляет 6,3 авторского листа.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Ее полный объем составляет 279 страниц, включая: 120 листов машинописного текста, 49 рисунков, 42 таблицы, 4 приложения. Библиографический список включает 176 наименований, из которых 21 – авторские работы.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** диссертации представлен обзор и анализ литературных источников о развитии с началом 2000-х годов по настоящее время проблематики использования углеродных наноматериалов (УНМ) в странах «постсоветского» пространства (в основном в Российской Федерации) и за рубежом. По результатам анализа работ И. У. Аубакировой, Ю. В. Пухаренко, В. Д. Староверова, А. Ю. Ковалева и др.; Г. И. Яковлева, И. Н. Пудова, А. В. Пислегина, А. А. Лушникова и др.; Б. В. Гусева, С. Ю. Петрунина, В. Г. Ваганова и др.; Т. К. Акчурина, Т. К. Соловьевой, А. Ю. Пушкарской и др., а также интернет источников о результатах работ X. L. Xie, и др., J. M. Makar и др., S. H. Shah и др., A. Cwirzen и др., M. S. Konsta-Gdoutos и др., G. Y. Li и др., F. Sanchez и др., выполнявшихся практически одновременно (в период с 2005 г.), установлено, что:

- исследования на «постсоветском» пространстве выполнялись на углеродных наноматериалах зарубежного производства (в основном французского) в виде многослойных нанотрубок, характеризующихся поперечным сечением в диапазоне преимущественно от 70 до 170 нм ( $700 \dots 1700 \text{ \AA}$ ), в то время как сечения пор геля (кристаллогидратных новообразований) цементного камня по общепризнанному данным не превышают  $40 \dots 50 \text{ \AA}$ , что исключает эффект наноармирования структуры кристаллогидратных новообразований (обеспечивая при этом эффект микроармирования) цементного камня;

- подавляющий объем исследований выполнен на цементном камне с частичным переходом к мелкозернистому (цементно-песчаному) бетону и одиночными данными, относящимися к бетону с крупным заполнителем (в зарубежных источниках отсутствуют), т.е. влияние УНМ на технологические свойства бетонных смесей и физико-технические свойства бетона (кроме прочности на сжатие и, в отдельном случае, – на морозостойкость) не изучались;

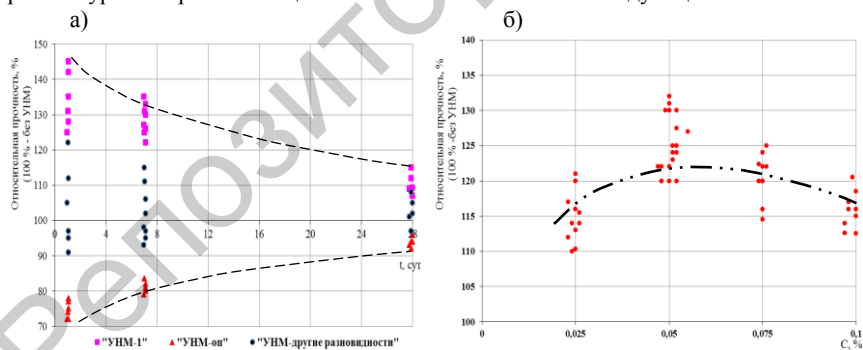
- весь объем исследований сосредоточен на варианте введения УНМ в цементное тесто с водой затворения в виде дисперсий, полученных высокоинтенсивной гидрокавитационной обработкой их с затратами времени до 60 и более минут на

приготавливаемую порцию дисперсии, без рассмотрения иных вариантов введения УНМ в цементное тесто и бетонные смеси, что ограничивает возможность их применения в технологии бетона;

- отсутствуют данные о возможном влиянии вещества УНМ на изменения в морфологии продуктов взаимодействия цемента с водой в их присутствии.

По результатам анализа были уточнены задачи настоящего исследования, т.к. оно выполнялось с 2006 г., т.е. практически одновременно с анализировавшимися работами.

**Во второй главе** приведены результаты экспериментальных исследований влияния разновидностей (5 твердофазных и 5 суспензионных) углеродных наноматериалов на стандартизированные свойства цемента (нормальную густоту, сроки схватывания, активность и равномерность изменения объема), на кинетику роста и уровень прочности цементного камня, а также на структурно-фазовые изменения в затвердевшем цементном камне, т.е. на возможные морфологические изменения в продуктах его гидратации. В результате выявлена наиболее эффективная разновидность отечественного углеродного наноматериала, получившего маркировку «УНМ-1» (рисунок 1) и содержащего структурированный углерод в виде ультрадисперсных углеродных наночастиц до 5 %, до 45 % однослойных трубок (волокон), многослойных трубок до 45 % (длиной 100...5000 нм), до 1,5 % дисперсных частиц металла и до 5 % аморфного углерода по массе вещества. Установлена оптимальная дозировка вещества «УНМ-1», составляющая 0,05 % от массы цемента (рисунок 1, б), и выявлено, что это вещество не вступает в химическое взаимодействие с цементом и продуктами его гидролиза – гидратации, а повышение темпа роста и уровня прочности цементного камня связаны со следующим.



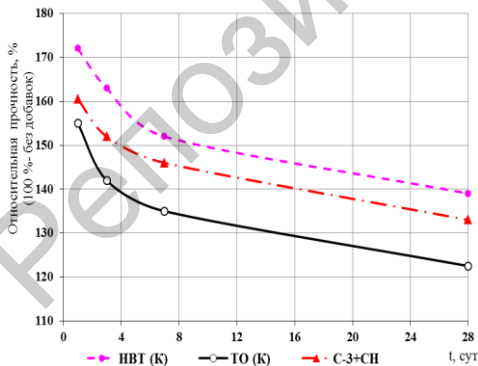
**Рисунок 1. – Влияние разновидностей УНМ (дозировка 0,05 % от МЦ) на прочность (сжатие) цементного камня (а) и дозировки «УНМ-1» (б) на прочность цементного камня (28 суток нормально-влажностного твердения)**

Во-первых, с ускоренным и большим количественно формированием традиционных (по данным рентгенофазового и дериватографического анализов) кристаллогидратных новообразований в твердеющем цементном камне, как мы считаем, за счет влияния ультрадисперсных частиц, а также окончаний и изломов трубчатых элементов УНМ, характеризующихся высоким энергетическим («сосредоточен-

ным») потенциалом, играющих роль «квазицентров» кристаллизации, (что согласуется с данными докторской диссертации О. Д. Линникова), способствующих понижению «порога» энергетических затрат от реагирующей системы «цемент-вода» на образование кристаллогидратов, что сопровождается ростом плотности структуры и прочности цементного камня. Во-вторых, связано с эффектом «нано-армирования» структуры кристаллогидратных новообразований однослойными и микроармирования структуры цементного камня в целом многослойными трубчатыми элементами УНМ, что подтверждает более значительный (в 1,5...2 раза) относительный рост прочности цементного камня и бетона на осевое растяжение, чем на изгиб и сжатие.

Снижение эффекта роста прочности цементного камня при введении «УНМ-1» сверх 0,05 % от МЦ (рисунок 1, б) очевидно связано с двумя причинами, действующими одновременно с отмеченными положительными эффектами. Во-первых, УНМ – гидрофобное вещество и, не смотря на контакт с водой, в затвердевшем цементном камне на поверхности его частиц имеются участки с адсорбированным воздухом, т.е. в объем кристаллогидратных новообразований привносится пористость. Во-вторых, имеет место частичное замещение молекул гидратной воды в межплоскостных пространствах между кристаллогидратами встраивающихся в их структуру тончайших однослойных трубчатых УНМ, что в совокупности (с прешиванием дозировки УНМ над оптимальной) понижает их эффективность.

Экспериментальная оценка влияния всех исследованных разновидностей УНМ на стандартизированные свойства цемента показала, что в дозировке от 0,001 % до 0,1 % от массы цемента они не оказывают практического воздействия на нормальную плотность (водопотребность) цемента и равномерность изменения его объема. При этом сокращаются сроки схватывания (на 5...10 %) для УНМ-1 (твердофазного и суспензионного) и увеличиваются (на 10...15 %) для других разновидностей, особенно для УНМ-торф 2 и УНМ-оп, полученных из органического сырья по ори-



**Рисунок 2. – Прочность цементного камня с комплексной добавкой «УНМ-1+С-3 +СН» (К) при различных условиях твердения**

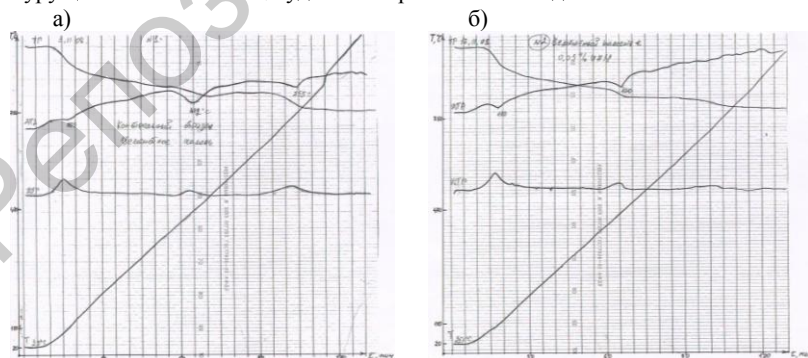
гинальной технологии (отличающейся от технологии получения УНМ-1). Для «УНМ-1» возросла «активность» цемента (твердение в воде) до ~ 16,5 %, а, например, УНМ-торф 2 и УНМ-оп снизили ее на ~ 9,0 % и ~ 25,0 % соответственно.

Экспериментальная оценка эффективности комплексного сочетания добавок в цемент (и, следовательно, в цементный бетон), содержащих УНМ и ускоритель твердения (сульфат натрия –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; СН); УНМ и пластификатор (С-3), а также комплекс: пластификатор (С-3) – ускоритель твердения (СН) – «УНМ-1», пока-

зала, что наиболее эффективна последняя (рисунок 2), обеспечивающая рост прочности цементного камня к проектному для бетона возрасту – 28 суток, до 30...40 %.

Рост плотности структуры цементного камня с введением 0,05 % «УНМ-1» экспериментально подтвержден возросшим до ~ 7 % количеством химически связанной воды и степенью гидратации цемента, повышением скорости распространения ультразвука, в образцах цементного камня с «УНМ-1» (на ~ 8,0 %) и данными электронной микроскопии структуры сколов образцов, характеризующейся более организованным и плотным строением в присутствии углеродного наноматериала, что согласуется с аналогичными данными анализировавшихся источников. А также результатами рентгенофазового (приведены в диссертации) и дериватографического анализов, свидетельствующих, во-первых, о возросшем количестве традиционных для портландцемента кристаллогидратных новообразований в присутствии 0,05 % «УНМ-1», а, во-вторых, об отсутствии новых, с измененной морфологией, фаз новообразований.

Одновременно выявлены изменения (рисунок 3) в дериватограммах проб цементного камня с УНМ при нагреве до температуры  $\geq 650$  °С; выразившиеся в переходе от эндотермического эффекта, характерного для «чистого» цементного камня (рисунок 3, а), к некоторой совокупности последовательных эндотермического и экзотермического эффектов для цементного камня с УНМ (рисунок 3, б). При этом суммарная площадь эндотермических эффектов проб с 0,05 % «УНМ-1» больше, чем аналогичная для «чистого» цементного камня, что свидетельствует о большем количестве разлагающихся новообразований. В дальнейшем выявилось положительное влияние экзотермических эффектов на огнестойкость конструкционного бетона при соответствующих испытаниях. Можно предположить, что выгорающие элементарные трубчатые частицы УНМ создают полости (каналы), обеспечивающие частичное испарение гидратной воды из системы кристаллогидратных новообразований, минимизируя взрывообразное, резко разрушающее структуру цементного камня ее удаление при огневом воздействии на бетон.



**Рисунок 3. – Дериватограмма пробы «чистого» цементного камня (а) и содержащего 0,05 % «УНМ-1» от массы цемента (б)**

Анализ и обработка результатов исследований, полученных при изучении влияния углеродных наноматериалов на физико-технические характеристики и свойства цемента и цементного камня, выявленные положительные эффекты этого влияния создали необходимые предпосылки для исследования их эффективности в бетоне.

В третьей главе изложены результаты экспериментальной оценки влияния углеродного наноматериала («УНМ-1») на технологические свойства бетонных смесей «рядового» тяжелого бетона («стандартизированного» (ГОСТ 30459-96) состава и высокопрочного (класс С70/85 по СТБ 1544-2005 или класс С90/105 по СТБ EN 206-1-2011, прочностью на сжатие в 28 суток ~ 105...110 МПа) в диапазоне консистенций марок П1...П5 (таблица 1, раздел Б).

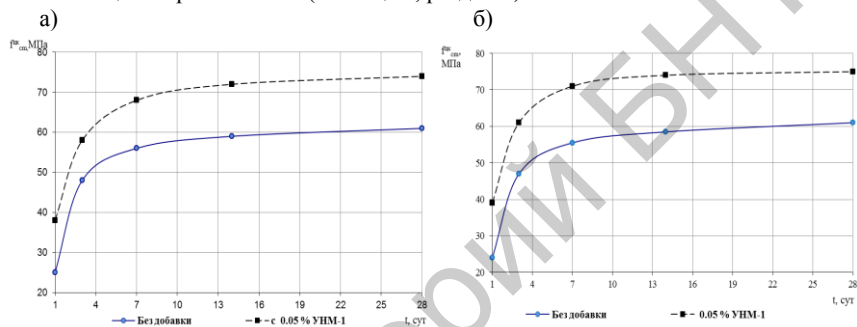


Рисунок 4. – Кинетика роста прочности цементного камня в нормально-влажностных условиях твердения: при ведении УНМ с водой затворения (а) и (б) – с «домолом» цемента

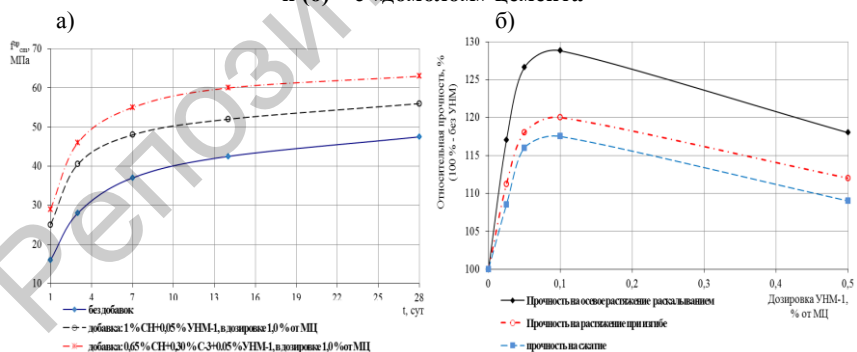
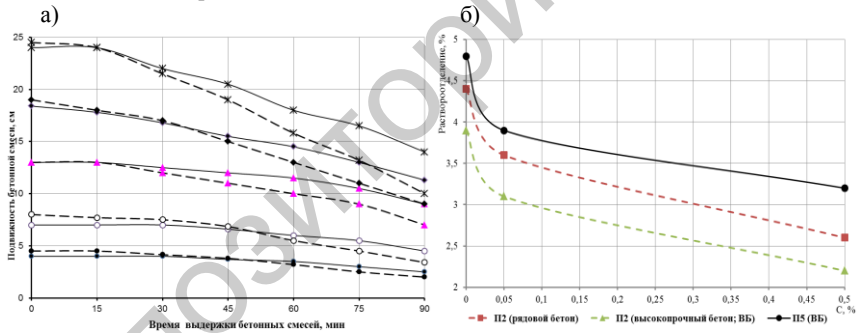


Рисунок 5. – Кинетика роста прочности на сжатие мелкозернистого (цементно-песчаного) бетона и ее уровень при нормально-влажностном твердении: а) при введении «УНМ-1» с химическими добавками; б) в возрасте 28 суток в зависимости от дозировки «УНМ-1» при смешивании с песком

На начальном этапе исследований было выявлено, что при тщательной подготовке и реализации разных приемов введения УНМ, его эффективность, выраженная в росте прочности цементного камня и мелкозернистого (цементно-песчаного) бетона, при соблюдении прочих равных условий, практически одинакова. Более устойчивый эффект характерен для введения УНМ в виде водных дисперсий и после предварительного смешивания с песком, а наибольший эффект достигается при совместном «смешивании-домоле» с цементом и при введении в виде комплексной (пластифицирующе-ускоряющего действия) добавки (рисунок 4, а и 4, б; рисунок 5, а и 5, б).

Экспериментальная оценка изменений формуемости (рисунок 6, а), водо- и раствоороотделения (рисунок 6, б), средней плотности бетонных смесей разной консистенции, показала, что в нормальных ( $t \sim 20 \pm 5^\circ\text{C}$ ) температурных условиях бетонные смеси литой консистенции, содержащие УНМ, способны сохранять формуемость на уровне исходной марки П5 в течение 30...45 мин; с понижением на одну марку – в течение 60...75 мин, а также сохранять способность к «вибрационному формованию» до 2...3 ч при дозировке пластификатора в 2...3 % от массы цемента ((0,6...1,0) % по сухому веществу). В целом влияние УНМ предсказуемо и сокращение времени сохранения «равноподвижности» бетонных смесей может быть учтено поправочными коэффициентами в диапазоне 0,9...0,7, доли ед., для, соответственно, марок по подвижности П1...П5 без этой добавки.



(сплошная линия – составы без УНМ; условными символами нанесены данные для составов с 0,05 % «УНМ-1», П5 \*\*\*; П4 -♦-♦-♦-; П3 -▲-▲-▲-; П2 -○-○-○-; П1-●-●-●-)

**Рисунок 6. – Тенденция изменений подвижности бетонных смесей высокопрочного бетона (а) и раствоороотделения бетонных смесей (б)**

Экспериментально подтверждена тенденция понижения водоотделения пластичных бетонных смесей «рядового» по прочности и высокопрочного бетона с введением в их состав «УНМ-1», составившее (при оптимальной дозировке «УНМ-1» (~ 0,05 % от МЦ) порядка 2...6 %, при большем значении для литой бетонной смеси (ОК ~ 23...25 см). Для этой смеси снижение показателя раствоороотделения составило 15...19 %, что в целом свидетельствует о стабилизирующем действии на смесь тонкодисперсных частиц углеродного наноматериала.

Таблица 1. – Номинальные составы бетона для исследований

№ состава бетона	Расход компонентов, кг, на 1 м <sup>3</sup> бетона:								Химдобавка % от МЦ	(В/Ц) <sub>б</sub>	Расчетная прочность, МПа в 28 сут. ( $f_{cm,28}$ )	
	Ц	П	Обычный щебень		Кубовидный щебень		Мука каменная	МК				В (с учетом химдобавки)
			5...10	10...20	2...4	4...6						
А. Составы бетона												
1	500 <sup>1</sup>	630	-	-	350	750	75	75	150	1,0	0,26	100
2	550 <sup>1</sup>	550	1100	-	-	-	83	83	165	1,0	0,26	100
3	520 <sup>1</sup>	565 <sup>2</sup>	-	-	350	750	102	102	150	1,5	0,24	120
4	600 <sup>1</sup>	540 <sup>2</sup>	-	-	300	580	180	180	172	2,0	0,22	140
5	350	750	350	775	-	-	-	-	175	0-0,8 <sup>3</sup>	0,50	-
6	480	650	430	710	-	-	-	-	168	0,6	0,35	60
Б. Составы бетона, различающиеся консистенцией (марок П1...П5)												
1.1	500	630	-	-	350	750	75	75	150	0,6	0,26	-
1.2	500	630	-	-	350	750	75	75	150	1,0	0,26	-
1.3	500	630	-	-	350	750	75	75	160	2,0	0,28	-
1.4	500	630	-	-	350	750	75	75	160	2,5	0,28	-
1.5	500	560	-	-	300	700	150	150	170	3,0	0,26	-
5.1-5.5	350	750	-	-	-	-	-	-	175	0-0,8	0,50	-

Примечания: 1. При наличии микрокремнезема водоцементное отношение соответствует: (В/Ц)<sub>б</sub> = В: (Ц+МК); в качестве химдобавки успешно апробированы пластификаторы 1-ой группы: «Стахемент 2000», «Sika Viscocrete», «Реламикс-ПК», характеризующиеся повышенным водоредуцирующим эффектом (гиперпластификаторы).

2. Песок с размером зерна  $\leq 1,25$  мм.

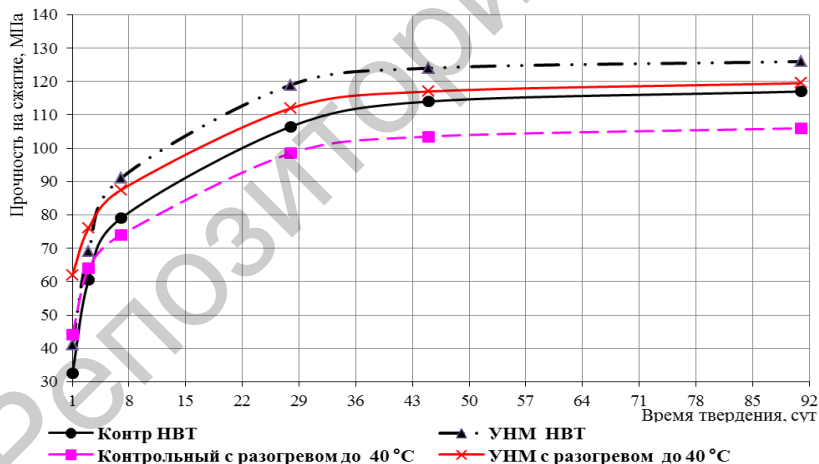
3. Дозировку добавки изменяли с целью обеспечения марки подвижности смеси от П1 (0%, исходная) до П5 (0,8 %).

4. Для составов бетона №5 и 6 – фактическое соотношение фракций щебня при изготовлении образцов (фр. 5...20 мм);

5. Для составов №1.1–1.5 (на основе состава №1 раздела А) и для составов №5.1–5.5 (расход песка – 750 кг, щебня фр. 5...20 – 1125 кг на 1 м<sup>3</sup>) подбором расхода пластификатора (не изменяя расхода остальных компонентов) обеспечивали подвижность бетонной смеси марок П1; П2; П3; П4 и П5.

Определено, что при введении в жесткие смеси вещества «УНМ-1» они сохраняют равную формуемость до 45...60 мин, а затем показатель жесткости смеси с «УНМ-1» (при прочих равных условиях) возрастает и к 70...80 мин превышает на ~ 20 % жесткость исходной смеси. То есть, сохраняется общая закономерность влияния УНМ-1 на формуемость, характерная для пластичных смесей.

В четвертой главе отражено экспериментальное подтверждение эффективности введения «УНМ-1» в тяжелый конструкционный высокопрочный бетон (классов С70/85 – С90/105 по СТБ 1544-2005 или классов С90/105 – С100/115 по СТБ EN 206-1-2011; составы по таблице 1, раздел А), которая выражена в установленном росте его плотности, прочностных (рисунок 7) и упруго-деформативных характеристик, повышении уровня эксплуатационных свойств (рисунок 8, таблица 2). При этом для высокопрочного бетона, включая модифицированный УНМ, установлено, что с позиций достижения наибольшей прочности рационально твердение при  $t \sim 20 \pm 5$  °С с гидроизоляцией поверхности; допустим кратковременный разогрев бетона до  $t \sim (40...50)$  °С с гидроизоляцией поверхности, но в этом случае прочность в проектном возрасте на 5...10 % ниже (при сохранении общей тенденции к росту в дальнейшем); превышение температуры разогрева сверх  $t = 50$  °С сопровождается резким ускорением роста прочности высокопрочного бетона в первые 24...48 ч твердения при «недоборе» ее как в проектном, так и более позднем возрасте.

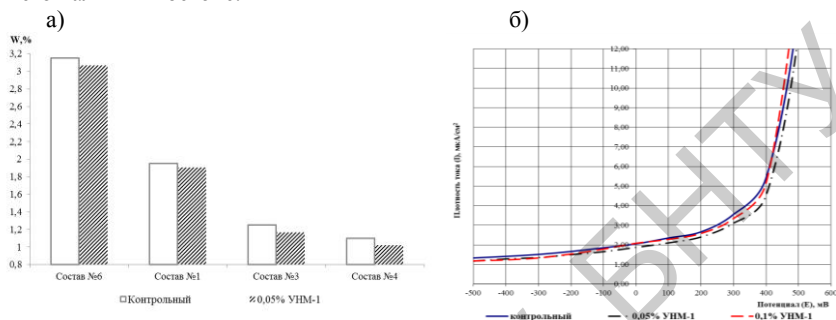


**Рисунок 7. – Кинетика роста прочности высокопрочного бетона (состав №1, таблица 1, раздел А) с 0,05 % «УНМ-1» в зависимости от условий твердения**

По данным, не вошедшим в автореферат, выявлена закономерность, согласно которой прочность высокопрочного бетона на сжатие (прочностью  $\geq 100$  МПа), определенная на образцах разных типоразмеров (кубы с ребром 70; 100 и 150 мм) при соблюдении правила «прочих равных условий», одинакова. То есть, масштабный фактор при оценке результатов испытаний контрольных образцов бетона та-



кой прочности равен:  $\alpha=1,0$ , что согласуется с данными других исследователей, приведенными в диссертации. Кроме этого, силы сцепления шлифованной гладкой стальной арматуры (определено продавливанием стержней) возросли лишь пропорционально росту прочности (на ~ 15 %) бетона с УНМ на сжатие, т.е. не зависят от его наличия в бетоне.



**Рисунок 8. – Тенденция изменений водопоглощения бетона с ростом его прочности и плотности и наличия УНМ (а); (б) - поляризационные кривые оценки состояния арматуры образца высокопрочного бетона состава №1 (таблица 1, раздел А) после 20 циклов насыщения (5 % р-р NaCl)-высушивания**

**Таблица 2. – Свойства и характеристики тяжелого бетона с УНМ-1**

Наименование физико-технических свойств и характеристик бетона	Ед. изм.	Показатель уровня свойств (характеристик) бетона		Прирост показателя, %
		Без УНМ	С УНМ-1 0,05 % от МЦ	
1	2	3	4	5
1. Прочность на сжатие (в 28 суток)	МПа	67,4	76,9	+14,1
1.1 Мелкозернистый бетон				
1.2 Высокопрочный бетон (состав №1 по табл. 1)	МПа	107,8	122,0	+13,2
2. Прочность на растяжение при изгибе (мелкозернистый бетон)	МПа	8,82	10,20	+15,6
3. Прочность на осевое растяжение (раскалывание образцов: мелкозернистого бетона / бетона состава по п.1.2)	МПа	<u>2,20</u>	<u>2,73</u>	<u>+24,1</u>
		4,55	5,68	+24,8
4. Призменная прочность высокопрочного бетона (состав по п.1.2)	МПа	82,0	88,9	+8,4
5. Модуль упругости статический (состав по п. 1.2, подвижность марок П1...П5)	ГПа	47,3...45,0	48,5...46,4	+(2...3)

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
6. Коэффициент Пуассона (состав по п. 1.2)	Дол. ед.	0,22	0,20	-9,1
7. Усадка (в % к 28 суткам (состав по п.1.2, подвижность марок П1...П5)	%	0,01075... 0,01725	0,01075... 0,01705	-
8. Водопоглощение по массе	%	4,0	3,6	-10,0
8.1 Мелкозернистый бетон				
8.2 Бетон прочностью на сжатие $f_{cm,28} \sim 60$ МПа		3,15	3,07	-2,5
$f_{cm,28} \sim 140...150$ МПа		1,10	1,02	-7,3
9. Воздухо-, водонепроницаемость высокопрочного бетона: - для $f_{cm,28} \sim 100...110$ МПа; - для $f_{cm,28} \sim 140...150$ МПа	м <sub>c</sub> , с/см <sup>3</sup> (марка)	77,5 (W18);	85,0 (W18);	-
		144,0 (>W20)	150,0 (>W20)	-
10. Водо- и солестойкость высокопрочного бетона (снижение прочности бетона после циклических испытаний) - для $f_{cm,28} \sim 100...110$ МПа; - для $f_{cm,28} \sim 140...150$ МПа	%	7,8	6,2	20,5
		4,0	3,4	15,0
11. Морозостойкость высокопрочного бетона состава по п.1.2 в солевой среде	марка	F500	F500	-
12. Коррозионное состояние арматуры (состав по п.1.2) для подвижности марок П1...П5 при введении УНМ-1 (0,05...0,1) % от МЦ	I, Мк А/см <sup>2</sup>			
12.1 для водной среды		До 2,5	До 2,0	В обоих случаях менее 5,0
12.2 После 20 циклов в 5 % растворе NaCl		До 3,6	До 2,8	
13. Огнестойкость при испытании панелей из высокопрочного бетона состава п.1.2 (3300x3000x150) мм в течение 90 мин, под нагрузкой 1000 кН	испытания	Выдержал	Выдержал	-
13.1 Температура прогрева с противоположной от огня стороны	°С	125	109	-
13.2 Прогиб по вертикальной оси	%	8	4	-
13.3 Образование сквозных трещин	-	нет	нет	-

Из данных таблицы 2 следует, что больший (в 1,5...2 раза) прирост прочности бетона на осевое растяжение, например, в сравнении с ростом ее при изгибе и на сжатие, подтверждает правоту исходной гипотезы о наноармировании структуры новообразований и микроармировании структуры цементного камня в бетоне структурированным (трубчатым) углеродным наноматериалом, что является основой данного явления.

Установлено, что введение ~ 0,05 % «УНМ-1» от МЦ в бетон (как мы считаем – за счет ранее выявленного повышения плотности цементного камня) снижает усадку на ~ 5...6 % в первые сутки твердения и до 2 % к проектному возрасту. Следовательно, понижает отрицательный эффект от «непроявившейся» и микроусадки, т.е. уменьшает количество будущих центров концентраций напряжений при «работе» бетона под нагрузкой, способствуя росту его прочности.

Определено, что введение в высокопрочный бетон добавки «УНМ-1» в дозировке ~ 0,05% от МЦ сопровождается незначительным (на 2...3 %) ростом модуля упругости бетона, который, на наш взгляд, взаимосвязан с повышением прочности бетона под влиянием этой добавки.

Выявлено, что добавка УНМ способствует снижению (на 6...7 %) величины водопоглощения по массе высокопрочного бетона (при исходных значениях  $W_m \sim (1,1...2,0) \%$ ); повышает сопротивление бетона проникновению воздуха до:  $(85-77,5):77,5 \times 100 = 9,7 \%$ , при обеспечении его водонепроницаемости марок:  $W \geq 18$ ; существенно повышая водо – и коррозионную (в солях NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) устойчивость бетона, а также способствует росту его морозостойкости (соответствующей для бетона прочностью  $f_{cm,28} \geq 100$  МПа марке «F500», установленной в солевой (NaCl) среде) и защитной способности бетона по отношению к стальной арматуре.

Установлена прямыми испытаниями на огнестойкость бетона в изделиях (плиты размерами 3300x3000x150 мм) положительная роль углеродного наноматериала, введенного в состав бетона в оптимальной дозировке (0,05 % УНМ-1 от МЦ), проявившаяся в следующем соотношении показателей (по ГОСТ 30247.0-94 и ГОСТ 30247.1-94) при огневом воздействии, в течение 90 минут под нагрузкой на панели 1000 кН (100 т): локальная температура (с противоположной от огня стороны –  $T_{лок} = 125$  °С без УНМ и  $T_{лок} = 109$  °С с УНМ; прогиб по вертикальной оси –  $L \sim 8$  % без УНМ и  $L \sim 4$  % с УНМ; потеря устойчивости не было у обеих панелей и обе они выдержали испытания в целом («пределных состояний») (по терминологии данных испытаний) не обнаружено.

Обобщение результатов всей совокупности экспериментов о влиянии вещества УНМ-1 на физико-технические характеристики и свойства тяжелого конструкционного бетона, отраженное данными таблицы 2, свидетельствуют о стабильном и достаточно высоком эффекте его применения.

**В пятой главе** обобщены результаты экспериментальных исследований с целью разработки основных положений технологии получения и применения тяжелого конструкционного высокопрочного бетона с углеродными наноматериалами, которая отражена в технологическом регламенте (приведен в диссертации в виде приложения В), и приведены результаты производственной апробации разработки.

Производственная апробация результатов исследований осуществлена с использованием двух вариантов введения углеродного наноматериала «УНМ-1» в конструкционный тяжелый бетон. В частности, в варианте предварительного смешивания с частью воды затворения (на филиале «Завод железобетонных мостовых конструкций» РУП «Дорстройиндустрия» г. Фаниполь, Минской обл. и ОАО «Завод СЖБ» (г. Борисов, Минская обл.) при изготовлении железобетонных изделий из высокопрочного и особо плотного бетона, а также в варианте введения УНМ в бетон в составе комплексной углеродосодержащей химической добавки «УКД-1» (с пластифицирующее-ускоряющим эффектом) при изготовлении железобетонных изделий из традиционного тяжелого конструкционного бетона (завод строительных конструкций ОАО «Управляющая компания холдинга «Забудова»» (пос. Чисть, Минской обл.) и ОАО «Завод СЖБ» г. Борисова. Соответствующие акты, протоколы и справки об использовании результатов исследований приведены в Приложении Г диссертации. Там же приведены копии нормативно-правовых документов, на основании которых ООО «Бел Кема» (г. Минск, Республика Беларусь) организовала выпуск комплексной углеродосодержащей химической добавки «УКД-1» по ТУ ВУ 100854365.001-2013, и справка о выпуске этой добавки указанной фирмой.

Особенностью выполнения работ при реализации результатов исследований на указанных предприятиях являлось то, что во всех случаях использовали материалы (компоненты) для бетона, которыми они на момент осуществления работ располагали и использовали для выпуска собственной серийной продукции. Специальной подготовки материалов, включая изготовление изделий из высокопрочного бетона, не было.

По данным указанных предприятий (приложение Г диссертации) применение добавки «УКД-1» в дозировке (0,75...1,0) % от массы цемента за счет снижения начального водосодержания бетона и эффекта ускорения его твердения позволило на 10 % снизить расход цемента и сократить до 2 ч (вместо 4 ч и более, т.е. в 2 раза и более) подачу пара при тепловой обработке (одновременно понизив её температуру до ~ (50...55) °С) с соответствующим экономическим эффектом, который составляет разницу между снижением затрат за счет экономии цемента и тепла и стоимостью добавки на 1 м<sup>3</sup> бетона в сумме ~ 50...55 тыс. бел. руб (5,0...5,5 ден. бел. руб). Это свидетельствует о вполне приемлемой экономической эффективности данной добавки, содержащей отечественный структурированный углеродный наноматериал, и о целесообразности ее применения при производстве бетонных и железобетонных изделий и строительном производстве в целом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации.

1. Научно обоснована возможность и эффективность применения отечественного углеродного наноматериала «УНМ-1» в тяжелом конструкционном цементном бетоне с целью повышения его прочностных, упруго-деформативных и эксплуатационных свойств и характеристик [1–21].

2. Экспериментально обоснован данными рентгенофазового и дериватографического анализов вывод об отсутствии химического взаимодействия вещества

«УНМ-1» с цементом и продуктами его реакций с водой и дано обоснование гипотезы, что эффективность углеродного наноматериала, выраженная в повышении темпа роста и уровня прочности цементного камня и бетона, имеет физическую природу и основывается на высокоэнергетическом потенциале поверхности его ультрадисперсных частиц и вершин (изломов) трубчатых элементов, способствующих ускоренному и углубленному развитию реакций цемента с водой, а также эффекта нано-, микроармирования трубчатыми УНМ структуры новообразований и цементного камня в целом [2, 7, 8, 9, 12, 15].

3. Экспериментально обоснован выбор отечественного углеродного наноматериала «УНМ-1», содержащего структурированный углерод в виде ультрадисперсных частиц, однослойных и многослойных нанотрубок (нановолокон), обеспечивающих в оптимальной дозировке ~ 0,05 % от массы цемента повышение как темпа роста, так и уровня прочности цементного тяжелого конструкционного (мелкозернистого и с крупным заполнителем) бетона в проектном возрасте на сжатие на 10...15 %, растяжение при изгибе на 15...20 % и осевое растяжение на 20...25 %, что подтверждает рабочую гипотезу исследований о влиянии УНМ на прочностные свойства бетона [2, 7, 11, 17, 18].

4. Экспериментальное обоснование зависимостей влияния углеродного наноматериала на стандартизированные свойства цемента, на технологические свойства бетонных смесей рядового по прочности и высокопрочного бетона в диапазоне всех марок (П1...П5) подвижности пластичных смесей и наиболее широко применяемых (Ж1 и Ж2) жестких смесей, а также показатели их водо-, раствооротделения и средней плотности (качества уплотнения), что позволило сформулировать в технологическом регламенте соответствующие требования, необходимые для практического использования УНМ в тяжелом бетоне [7, 13, 15, 16].

5. Экспериментально выявленные зависимости влияния УНМ на прочностные, упруго-деформативные и эксплуатационные свойства и характеристики высокопрочного ( $f_{cm,28} \sim 100...150$  МПа; классов С70/80...С90/105 по СТБ 1544-2005 или классов С90/105...С100/115 по СТБ EN 206-1-2011) бетона разработанных в диссертационном исследовании составов, подтвердившие эффективность введения углеродного наноматериала в бетон, отраженную данными таблицы 2 настоящего автореферата, которые базируются на повышении плотности и эффекте нано-, микроармирования структуры цементного камня и бетона [2, 3, 5, 6, 10, 11, 18–20].

6. Результаты экспериментальной оценки способов введения малых количеств (~ 0,05 %) углеродного наноматериала и обоснование эффективных приемов: в виде водной дисперсии, совместным домолом с цементом, предварительным смешиванием с песком, при наиболее эффективном – в составе комплексной химической добавки, в частности, «УКД-1», что позволило реализовать результаты диссертационного исследования в производстве железобетонных изделий со снижением удельных затрат на 50,0...55,0 тыс. (5,0...5,5 ден. бел. руб.) на 1 м<sup>3</sup> выпускаемой продукции [21].

### Рекомендации по практическому использованию результатов

Экспериментально-практические результаты диссертационных исследований рекомендуются использовать:

- при производстве бетонных и железобетонных изделий или возведении (устройстве) монолитных конструкций с повышенными требованиями в части прочности, морозо-, солестойкости и долговечности бетона;
- при проектировании таких изделий (конструкций) в части использования разработанных составов и с учетом выявленных свойств (характеристик) высокопрочного тяжелого конструкционного бетона;
- при разработке химических добавок в бетон, в состав которых входит углеродный наноматериал (в частности – отечественного производства);
- при проектировании технологических линий (устройств) для приготовления бетонных смесей с введением в состав углеродных наноматериалов.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

#### Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Батяновский, Э. И. Нанотехнологии и углеродные наноматериалы в строительном материаловедении / Э. И. Батяновский, П. В. Рябчиков, В. Д. Якимович // Строительная наука и техника. – 2009. – № 3(24). – С. 22–29.
2. Влияние углеродных наноматериалов на свойства цемента и цементного камня / Э. И. Батяновский, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, П. В. Рябчиков, П. П. Самцов // Строительная наука и техника. – 2010. – №1–2 (28–29). – С. 3–10.
3. Батяновский, Э. И. Особенности технологии бетона прочностью 100-150 МПа с углеродными наноматериалами / Э. И. Батяновский, В. Д. Якимович, П. В. Рябчиков // Строительная наука и техника. – 2012. – № 2 (41). – С. 59–66.
4. Рябчиков, П. В. Перспективы применения углеродных наноматериалов в технологии цементных бетонов / П. В. Рябчиков, Э. И. Батяновский, А. В. Бусел // Новости науки и технологий. – 2013. – № 1–2 (24–25). – С. 22–27.
5. Батяновский, Э. И. Особенности технологии высокопрочного бетона, формирования свойств и использование комплексной химической добавки с содержанием углеродных наноматериалов / Э. И. Батяновский, В. Д. Якимович, П. В. Рябчиков // Технологии бетонов. – 2014. – № 8 (97). – С. 53–55.

#### Статьи в сборниках научных трудов

6. Батяновский, Э. И. Теоретические предпосылки и эффективность использования углеродных наноматериалов в цементном бетоне / Э. И. Батяновский, П. В. Рябчиков, В. Д. Якимович // Проблемы современного бетона и железобетона: сб. тр. в 2 ч. Ч. 2 Технология бетона / Мин-во строительства и архитектуры Республики Беларусь. Научно-исслед. респ. унитарное предприятие по строительству «Институт БелНИИС»; редкол.: М.Ф. Марковский [и др.]. – Минск: Минсктиппроект, 2009. – Ч. 2 – С. 100–117.
7. Батяновский, Э. И. Особенности технологии высокопрочного бетона на отечественных материалах, включая наноуглеродные добавки / Э. И. Батяновский, П. В. Рябчиков, В. Д. Якимович // Проблемы современного бетона и железобетона: в 2 т. Технология бетона / М-во строительства и архитектуры Республики Беларусь. Научно-исслед. респ. унитарное предприятие по строительству «Институт

БелНИИС»; редкол.: М.Ф. Марковский [и др.]. – Минск: Минсктиппроект, 2011. – Т. 2. – С. 53–68.

8. Рябчиков, П. В. Составы и свойства высокопрочного бетона, содержащего углеродные наноматериалы / П. В. Рябчиков, В. Д. Якимович, Э. И. Батяновский // Проблемы современного бетона и железобетона: сб. науч. тр. / М-во архитектуры и строительства Республики Беларусь. РУП «Институт БелНИИС»; редкол.: О. Н. Лешкевич [и др.]. – Минск: Издатель А. Н. Вараксин, 2014. Вып. 6. – С. 343–359.

#### **Статьи в других изданиях**

9. Свойства цементного камня, модифицированного углеродными наноматериалами / Э. И. Батяновский, П. В. Рябчиков, А. Н. Слижевский, Ю. Д. Самуйлов // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров : сб. науч. ст. / Гродн. гос. ун-т им. Янки Купалы ; редкол. : Т. М. Пецольд [и др.]. – Гродно, 2010. – С. 283–288.

10. Рябчиков, П. В. Перспективы применения углеродных наноматериалов в технологии тяжелого бетона / П. В. Рябчиков, Э. И. Батяновский // «ALITinform» Международное аналитическое обозрение «Цемент. Бетон. Сухие смеси». – 2015. – № 6 (41). – С. 26–35.

#### **Статьи в материалах конференций**

11. Рябчиков, П. В. Направления исследований эффективности графитных наноматериалов в тяжелом бетоне / П. В. Рябчиков, Э. И. Батяновский // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь : сб. тр. XV междунар. науч.-метод. семинара, Новополоцк, 27–28 ноября 2008 г. : в 2 т. / Полоц. гос. ун-т ; редкол. : Д. Н. Лазовский [и др.]. – Новополоцк, 2008. – Т. 2. – С. 21–26.

12. Рябчиков, П. В. Влияние углеродных наноматериалов на свойства цемента / П. В. Рябчиков, Э. И. Батяновский, В. Д. Якимович // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь: сб. тр. XVI междунар. науч.-метод. семинара, Брест, 28–30 мая 2009 г. : в 2 ч. / Бресте. гос. технич. ун-т; редкол. П. С. Пойта, В. В. Тур. – Брест, 2009. – Ч. 2. – С. 136–141.

13. Рябчиков, П. В. Влияние углеродных нановеществ на технологические свойства бетонных смесей / П. В. Рябчиков, Э. И. Батяновский // Повышение качества подготовки студентов специальности «Промышленное и гражданское строительство»: сб. науч.-технич. ст. (материалы научно-метод. семинара), Минск, 24 мая 2011г. / Белорус. нац. технич. ун-т ; редкол. : В. Ф. Зверев [и др.]. – Минск, 2011. – С. 217–229.

14. Рябчиков, П. В. Особенности технологии высокопрочного бетона с использованием наноуглеродных добавок / П. В. Рябчиков, В. Д. Якимович, С. Н. Ковшар // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь : сб. тр. XVIII Междунар. науч.-метод. семинара, Новополоцк, 28–29 ноября 2012 г. : в 2 т. / Пол. гос. ун-т ; редкол.: Д. Н. Лазовский [и др.]. – Новополоцк, 2012. – Т. II. – С. 142–148.

15. Рябчиков, П. В. Влияние отечественных углеродных нановеществ на некоторые свойства тяжелых (высокопрочных) бетонов / П. В. Рябчиков, Н. С. Дубовик // Вопросы внедрения норм проектирования и стандартов Европейского союза

в области строительства: сб. науч.-техн. ст. (материалы научно-метод. семинара): в 2 ч., Минск, 29 мая 2012 г. / Белор. нац. технич. ун-т ; редкол.: В. Ф. Зверев [и др.]. – Минск, 2012. – Ч. 2. – С. 125–136.

16. Рябчиков, П. В. Перспективы применения отечественных углеродных наноматериалов в технологии тяжелых и высокопрочных бетонов / П. В. Рябчиков, Э. И. Батяновский // Вопросы внедрения норм проектирования и стандартов европейского союза в области строительства: сб. науч.-техн. ст. (материалы научно-метод. семинара): в 2 ч., Минск, 22–23 мая 2013 г. / Белор. нац. технич. ун-т ; редкол.: В. Ф. Зверев [и др.]. – Минск, 2013. – Ч. 2. – С. 159–172.

17. Рябчиков, П. В. Составы и свойства высокопрочного бетона, содержащего углеродные наноматериалы / П. В. Рябчиков, В. Д. Якимович, Э. И. Батяновский // Перспективные направления инновационного развития строительства и подготовки инженерных кадров : сб. науч. ст. XIX Междунар. научно-методич. семинара, Брест, 23–25 октября 2014 г. : в 2 ч. / Брестс. гос. технич. ун-т ; редкол.: С. М. Семенюк [и др.]. – Брест, 2014. – Ч. 2. – С. 133-139.

18. Рябчиков, П. В. Об особенностях подбора состава и технологии производства тяжелого высокопрочного бетона, включая введение углеродных наноматериалов / П. В. Рябчиков, Э. И. Батяновский, В. Д. Якимович // Современные проблемы внедрения европейских стандартов в области строительства : сб. междунар. науч.-техн. ст. (материалы научно-метод. конф.): в 2 ч. ; Минск, 27–28 мая 2014 г. / Белор. нац. технич. ун-т ; редкол.: В. Ф. Зверев [и др.]. – Минск, 2015. Ч.2. – С. 124–137.

19. Рябчиков, П. В. Оценка упруго-деформационных свойств тяжелого высокопрочного бетона, модифицированного углеродными наноматериалами / П. В. Рябчиков, Э. И. Батяновский, В. Д. Якимович // Актуальные проблемы инновационной подготовки инженерных кадров при переходе строительной отрасли на европейские стандарты : сб. Междунар. науч.-техн. ст. (материалы науч.-метод. конф.) ; Минск, 26–27 мая 2015 г. / Белор. нац. технич. ун-т, редкол. : В. Ф. Зверев [и др.]. – Минск, 2015. – С. 294–303.

20. Рябчиков, П. В. Об эффективности применения углеродных наноматериалов в технологии тяжелого бетона / П. В. Рябчиков, Э. И. Батяновский // Перспективные направления инновационного развития строительства и подготовки инженерных кадров : материалы XX междунар. науч.-методич. семинара, Гродно, 17–19 февраля 2016 г. / Гродн. гос. ун-т им. Янки Купалы; редкол.: В. Г. Барсуков [и др.]. – Гродно, 2016. – С. 294–299.

21. Рябчиков, П. В. Особенности технологии введения углеродного наноматериала в цементные конструкционные бетоны / П. В. Рябчиков // Инновации в бетоноведении, строительном производстве и подготовке инженерных кадров : сб. ст. по материалам Междунар. науч.-технич. конф., посвященной 100-летию со дня рождения И. Н. Ахвердова и С. С. Атаева, Минск, 9–10 июня 2016 г. : в 2 ч. / Министерство образования Респ. Беларусь, Белор. нац. технич. ун-т, Гос. предпр. «Институт жилища – НИПТИС им. Атаева С.С.», Союз строителей Респ. Беларусь ; редкол.: Э. И. Батяновский [и др.]. – Минск, 2016. – Ч. 1. – С. 175–180.



## РЕЗІЮМЭ Рабчыкаў Павел Уладзіміравіч

### Тэхналогія і фізіка-тэхнічныя ўласцівасці цяжкага бетону, мадыфікаванага вугляроднымі нанаматэрыяламі

**Ключавыя словы:** вугляродны нанаматэрыял; цэмент; цэментны камень; бетонная сумесь; бетон; высокатрывалы бетон; трываласць; уласцівасці.

**Мэта працы** – вылучыць заканамернасці ўплыву айчынных вугляродных нанаматэрыялаў на фізіка-тэхнічныя ўласцівасці цяжкага цэментнага бетону і на гэтай выснове распрацаваць удасканаленую тэхналогію бетону, мадыфікаванага вугляроднымі нанаматэрыяламі.

У выніку тэарэтычных і эксперыментальных даследаванняў распрацавана удасканаленая тэхналогія цяжкага канструкцыйнага бетону, адлюстраваная ў адпаведным тэхналагічным рэгламенце, што ўключае ацэнку эфектыўнасці, выбар, колькасць і прыёмы ўводзін вугляроднага нанаматэрыялу ў бетонную сумесь асноўнага дыяпазону кансістэнцый, выкарыстоўваемых у будаўніцтве, а таксама на кінэціку цвярдзення, трываласць, упруга-дэфармацыйныя і эксплуатацыйныя уласцівасці і характарыстыкі цяжкага бетону, уключаючы высокатрывалы бетон (трываласцю на сціск у дыяпазоне  $f_{cm,28} \sim 100 \dots 150$  МПа).

Дадзенымі, атрыманымі метадамі рэнтгена-фазавага і дэрыватыграфічнага аналізаў, паказаўшых атсутнасць змяненняў у марфалагічным стане прадуктаў гідратацыі цэмента, даказана, што эфектыўнасць ВНМ у бетоне мае фізічную прыроду. Вынікі дадатковых комплексных даследаванняў аб колькасці хімічна злучанай цэментнага вады (узростаючай у прысутнасці ВНМ), электроннай мікраскапіі, ультрагукавага празвучвання, у спалачэнні з усталяваным фактам павышэння тэмпу ўросту (да 30...40 % у 1 сут.) і ўзроўню трываласці бетону к 28 сут. на сціск да 15 %, а на асявое расцяжэнне да 25 %, атрымаў высновы вывад пра механізм дзеяння ВНМ ў цэментным камяні і бетоне. Ён заключаецца ў паскораным і больш глыбокім развіцці рэакцый цэмента з вадой па прычыне энергетычнага ўздзеяння маючых высокі энергетычны патэнцыял ультрадысперсных частак і вяршынь (сканчэнняў, зломаў) трубчатых элементаў структурнаўпарадкаванага нанарэчыва, а таксама эфектаў нанаарміравання структуры крышталевагідратных новаатрыманых фаз і мікраарміравання структуры фарміруючыхся з іх рэакцыйных каемак, акружаючых «зярняты» (флокулы) цэменту ў цэментным камяні бетону, што спрыяе ўросту яго шчыльнасці і трываласці (асабліва – на асявое расцяжэнне).

Усталяваны заканамернасці ўплыву ВНМ на тэхналагічныя ўласцівасці бетонных сумесей, яго аптымальны від (ВНМ-1), колькасць (0,05 % ад вагі цэменту) і спосабы ўвядзення ў бетон, а таксама распрацаваны склады бетону трываласцю  $f_{cm,28} \sim 100 \dots 150$  МПа і вызначаны яго фізіка-тэхнічныя уласцівасці (характарыстыкі), патрэбныя дзеля практычнага ўжывання.

Выканана вытворчая апрабавая вынікаў даследавання, якая пацвердзіла іх эфектыўнасць.

**РЕЗЮМЕ**  
**Рябчиков Павел Владимирович**

**Технология и физико-технические свойства тяжелого бетона,  
модифицированного углеродными наноматериалами**

**Ключевые слова:** углеродный наноматериал; цемент; цементный камень; бетонная смесь; бетон; высокопрочный бетон; прочность; свойства.

**Цель работы** – выявить закономерности влияния отечественных углеродных наноматериалов на физико-технические свойства тяжелого цементного бетона и на этом основании разработать усовершенствованную технологию бетона, модифицированного углеродными наноматериалами.

В результате теоретических и экспериментальных исследований разработана усовершенствованная технология тяжелого конструкционного бетона, отраженная в соответствующем технологическом регламенте, включающая оценку эффективности, выбор, дозировку, приемы введения углеродного наноматериала в бетонную смесь основного диапазона консистенций, используемых в строительстве, а также на кинетику твердения, прочностные, упруго-деформативные и эксплуатационные свойства и характеристики тяжелого бетона, включая высокопрочный бетон (прочностью на сжатие в диапазоне  $f_{cm,28} \sim 100 \dots 150$  МПа).

Данными, полученными методами рентгено-фазового и дериватографического анализов, показавших отсутствие изменений в морфологии продуктов гидратации цемента, доказано, что эффективность УНМ в бетоне имеет физическую природу. Результаты дополнительных комплексных исследований о количестве химически связанной воды (возрастающем в присутствии УНМ), электронной микроскопии, ультразвукового прозвучивания, в сочетании с установленным фактом повышения темпа роста (до 30...40 % в 1 сут.) и уровня прочности бетона к 28 сут. на сжатие до 15 %, а на осевое растяжение до 25 %, основан вывод о механизме действия УНМ в цементном камне и бетоне. Он заключается в ускорении и более глубоком развитии реакций цемента с водой за счет энергетического воздействия обладающих высоким энергетическим потенциалом ультрадисперсных частиц и вершин (окончаний, изломов) трубчатых элементов структурированного наноматериала, а также эффектов наноармирования структуры кристаллогидратных новообразований и микроармирования структуры формирующихся из их реакционных каемок вокруг «зерен» (флокул) цемента в цементном камне бетона, что способствует росту его плотности и прочности (особенно – на осевое растяжение).

Установлены закономерности влияния УНМ на технологические свойства бетонных смесей, оптимальный вид (УНМ-1), дозировка (0,05 % от массы цемента) и способы введения в бетон, а также разработаны составы бетона прочностью  $f_{cm,28} \sim 100 \dots 150$  МПа и определены его физико-технические свойства (характеристики), необходимые для практического применения.

Выполнена производственная апробация результатов исследования, подтвердившая их эффективность.

## SUMMARY

Rabchykau Pavel

### Technology and physical-technical properties of heavy concrete modified by carbon nanomaterials

**The key words:** carbon nanomaterial; cement; cement stone; concrete mix; concrete; high strength concrete; strength; properties.

**The purpose of the work:** to identify patterns of influence of domestic carbon nanomaterials in the physical and technical properties of the heavy concrete and on this basis to develop an advanced technology concrete modified by carbon nanomaterials.

As a result of theoretical and experimental studies developed advanced technology heavy structural concrete, as reflected in the relevant technological regulations, including the assessment of the effects of selection, dosage, methods of introduction of carbon nanomaterials in the concrete mix basic range consistencies used in construction, as well as the kinetics of hardening, strength, elastic deformability, and performance properties and characteristics of heavy concrete, including high-strength concrete (other-compression of the range  $f_{cm,28} \sim 100 \dots 150$  MPa).

Data obtained by X-ray phase and derivatographic analyzes showed no change in the morphology of the products of hydration of cement, it is proved that the effectiveness of CNM in concrete has a physical nature. Results of further comprehensive study on the amount of chemically bound water (which increases in the presence of CNM), electron microscopy, ultrasound, sonic, combined with the established fact enhance the growth rate (30 ... 40 % in the first day.) And the level of strength of the concrete for 28 days . compression up to 15 %, and axial tension of up to 25 %, based on the output of the mechanism of action of CNM in the cement stone and concrete. It is to accelerate and deeper development of the reaction of cement with water due to the energy impact with high energy potential of ultrafine particles and vertices (endings, breaks) tubular elements structured nanomaterials, as well as the effects nanoarmirovaniya structure of crystal hydrate neoplasms and the micro-structure of emerging from their reaction rims around the "grain" (flocculation) of cement in concrete cement stone, which contributes to an increase in its density and strength (especially - in the axial tension).

The laws of CNM influence on the technological properties of the Be-ton blends the best views (CNM-1), the dosage of (0,05 % by weight of cement) and means of introducing the concrete, as well as the strength of concrete designed  $f_{cm,28} \sim 100 \dots 150$  MPa and determine its physical and technical properties (characteristics) required for practical use.

Made production testing results of the study, which confirmed their effectiveness.

Научное издание

**РЯБЧИКОВ**  
Павел Владимирович

**ТЕХНОЛОГИЯ И ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТЯЖЕЛОГО БЕТОНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО  
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук  
по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия

Подписано в печать 05.01.2017. Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 1.39. Уч. –изд. л. 1.09. Тираж 110. Заказ 3.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий №1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.