

3. Солнцева, В.А. Добавки в бетон / В.А Солнцева. – Лениздат, 1965. – 108 с.
4. Довнар, Н.И. Эффективность действия электролитов на физико-механические свойства цементного камня и бетона: дис. ... канд. технич. наук: 05.23.05 / Н.И. Довнар. – Минск, 1983. – 228 с.
5. Ребиндер, П.А. Физико-химические представления о механизме схватывания и твердения минеральных вяжущих веществ / П.А. Ребиндер // Труды совещания по химии цементов. – М.: Промстройиздат, 1956. – С. 125 – 137.
6. Ребиндер, П.А. Физико-химическая механика / П.А. Ребиндер. – М.: Знание, 1958. – 75 с.
7. Москвин, В.М. Добавки ускорители твердения бетона / В.М. Москвин. М.: ОНТИ, 1937. – 129 с.
8. Байков, А.А. О влиянии хлористого кальция на затвердевание цемента / А.А. Байков // Собрание трудов. – М.: Издательство АН СССР, 1948. Т.5.
9. Ребиндер, П.А. Новые физико-химические пути в технологии строительных материалов / П.А Ребиндер, Г.И. Логинов // Вестник АН СССР. – 1951. – № 10. – С. 44 – 54.
10. Ли, Ф.М. Химия цемента и бетона / Ф.М. Ли. – М.: Госстройиздат, 1961. – 645 с.
11. Белаж, Д. Исследование механизма действия хлористого кальция при пропаривании бетона и при его твердении в естественных условиях / Д. Белаж, Ф. Тамаш // Труды конференции РИЛЕМ. – М.: Стройиздат, 1968. – С. 23–26.

УДК 621.762; 691.002(032)

Э. И. БАТЯНОВСКИЙ, П. В. РЯБЧИКОВ, А. Н. СЛИЖЕВСКИЙ, Ю. Д. САМУЙЛОВ

СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

В статье приводятся некоторые результаты поисковых исследований, отражающих влияние добавок углеродных наноматериалов, полученных в институте «ИТМО им. А.В. Лыкова» НАН Беларуси, на свойства цементного камня.

Введение. Проблеме использования нанотехнологий в строительном материаловедении и, в частности, в технологии бетона, посвящено множество публикаций последних лет [1 – 8 и др.]. По существу в них рассматриваются либо общие вопросы структурообразования твердеющего цемента, либо эффекты от воздействия на этот процесс путем дополнительной обработки компонентов бетона (электро-физически, диспергированием, химико-активационно), либо за счет использования эффекта от введения микродисперсной двуокиси кремния (микрокремнезем, метакаолины, золы – уноса и т.д.) в аморфной форме.

Последний технологический прием наиболее эффективен, т.к. в нем сочетаются два аспекта дополнительного воздействия на реагирующую систему «цемент-вода». Во-первых, эффект «добавок – кристаллических затравок» [9, 10], который проявляется в ускорении формирования и повышении плотности кристаллогидратной структуры новообразований в цементном камне и его прочности. Во-вторых, в ускорении процессов гидролиза и гидратации цемента и росте плотности и прочности структуры цементного камня за счет реакции аморфного кремнезема с гидроксидом кальция, образующейся при гидратации алита и белита.

Следует отметить, что воздействие кремнеземо-содержащих добавок проявляется в форме «объемного» эффекта и обеспечивается при их дозировке 10-30% от массы цемента [11, 12].

Для бетонов на цементном вяжущем из множества факторов, влияющих на процессы становления их свойств, определяющим является образование, накопление и системное взаиморасположение гидрокристаллов силикатной, алюминатной и ферритной составляющих портландцементного клинкера.

Прочностные и упруго-деформативные характеристики цементного камня и бетона предопределяются уровнем энергии их взаимосвязей, которые образуются между соседствующими гидрокристаллами. Учитывая наноразмеры гидрокристаллов ($\sim 8-25 \times 10^{-9}$ м), специфику их образования и последующего формирования гидрокристаллической структуры цементного камня, возможно предположить эффективность введения в такую систему твердофазных частиц иного, в частности, углеродного наноматериала. При этом возможно проявление эффективности двоякого рода: во-первых, ультрамикродисперсный углеродный наноматериал, характеризующийся огромным, концентрированным в нанобъеме потенциалом поверхности может послужить катализатором процесса образования гидрокристаллов как более интенсивно (ускоренно) во времени, так и в значительно большем количестве; во-вторых, введение углеродных наноматериалов в виде волокон (нитей) может способствовать проявлению армирующего эффекта на наноуровне, т.е. в формирующейся системе гидрокристаллических новообразований в объеме твердеющего цементного камня. В обоих случаях (но по различающимся схемам проявления эффекта) возможно повышение прочностных характеристик цементного камня, а на этой основе – бетона.

Для проверки выдвинутых гипотез в 2006 г. были начаты системные исследования, которые осуществляются совместно с институтом тепло- и массообмена НАН Беларуси и Белорусским национальным техническим университетом на базе кафедры «Технология бетона и строительные материалы» и ее научно-исследовательской лаборатории.

Влияние углеродных наноматериалов на прочность цементного камня. Исследования по этому направлению (по существу - поисковые) выполнены с оценкой прочности цементного камня на сжатие образцов, твердевших в стандартных (нормально-влажностных условиях) и после пропаривания в многоместных (ячеичковых) формах по общепризнанной методике (метод «ЦНИИПС-2»). Добавки УНМ разных видов вводили в цемент (М500-Д0), из теста нормальной густоты изготовляли образцы-кубы (20x20x20 мм), которые формовали вручную с помощью штыковки Ø 3 мм и уплотняли на встряхивающем столике (количество ударов -25) по ГОСТ 310-76(88) (13).

На рисунках №№ 1-5 приведены систематизированные, наиболее характерные и значимые данные результатов экспериментальных исследований (для ПЦ М 500-Д0) влияния различных УНМ на прочность цементного камня. В виде «точек» показаны фактические средние значения результатов испытаний серий образцов из 6 и более образцов, с использованием УНМ различных видов.

Несмотря на существенный (а в отдельных случаях и взаимоисключающий) разброс величин прочности (на сжатие) образцов цементного камня, модифицированного тем или иным вариантом УНМ (относительно прочности «чистого» цементного камня, принятой за 100 % и полученной «при прочих равных условиях») можно проследить и определенные закономерности влияния УНМ на его прочность.

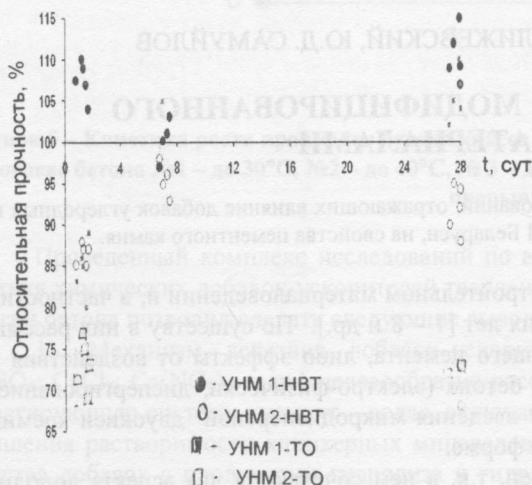


Рисунок 1 – Прочность цементного камня с твердофазным УНМ в зависимости от условий твердения

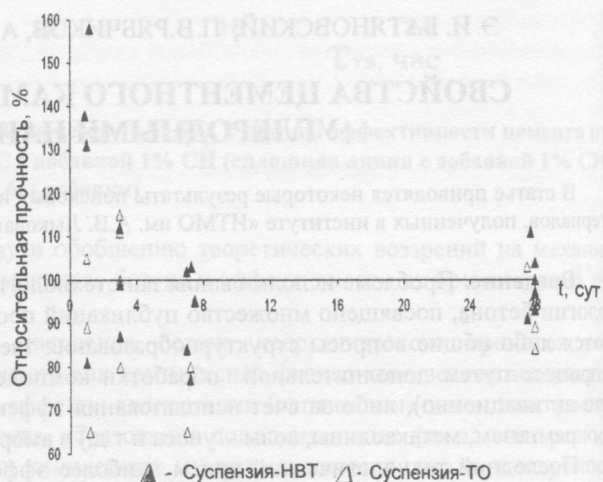


Рисунок 2 – Прочность цементного камня с суспензионным УНМ в зависимости от условий твердения

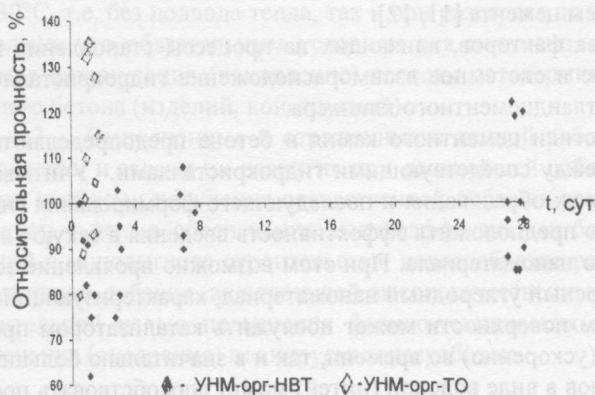


Рисунок 3 – Прочность цементного камня с УНМ из органического сырья (опилки, торф) в зависимости от условий твердения

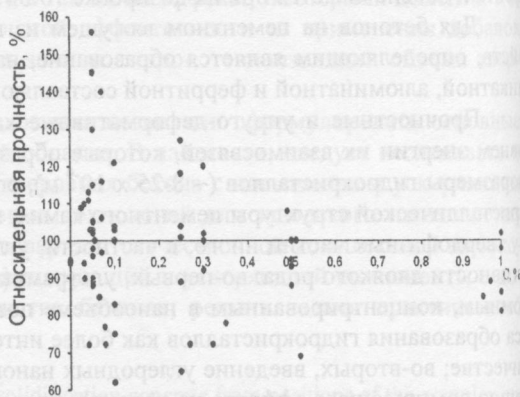


Рисунок 4 – Прочность цементного камня в зависимости от дозировки (С, % от МЦ) УНМ (твердофазные, суспензионные, из органического сырья; различное время и условия твердения)

В частности, для всех разновидностей УНМ наиболее значимое влияние на прочность цементного камня связано с их дозировкой примерно в 0,05% от МЦ (рисунок 4). Причина этого явления во взаимосвязи с ростом прочности цементного камня может быть связана с оптимальным (для показавших положительный эффект УНМ) их количеством при этой дозировке и механизмом взаимодействия вещества добавки на процессы гидролиза - гидратации цемента и формирования структуры кристаллогидратных новообразований в твердеющем цементном камне. И наоборот, по этой же причине, проявляется в наибольшей мере отрицательный эффект в случаях замедления гидролизно - гидратационных процессов и структурирования твердеющей системы «цемент-вода», в частности, при использовании УНМ, содержащих в своем составе органические вещества.

Следует отметить, что оптимальность дозировки в 0,05% от МЦ вещества УНМ, обеспечивших рост прочности цементного камня, подтверждена приведенными далее в статье результатами исследований структурно-морфологических изменений в модифицированном ими цементном камне.

Совместной исследовательской работой на стадии получения УНМ (институт «ИТМО» им. А.В. Лыкова НАН Беларуси) и их использования в цементном бетоне установлено, что таким действием обладают твердофазные УНМ, содержащие в своем веществе волокнообразные и трубчатые составляющие [14]. Эти разновидности УНМ обеспечили стабильный рост прочности цементного камня при различных условиях (водные; нормально-влажные; после пропаривания и с дозреванием (до 28 сут) после пропаривания) твердения образцов. С целью выявления роли УНМ и их влияния на процессы, сопровождающие взаимодействие цемента с водой, были проведены комплексные исследования проб цементного камня, содержащего добавку твердофазного УНМ и без неё.

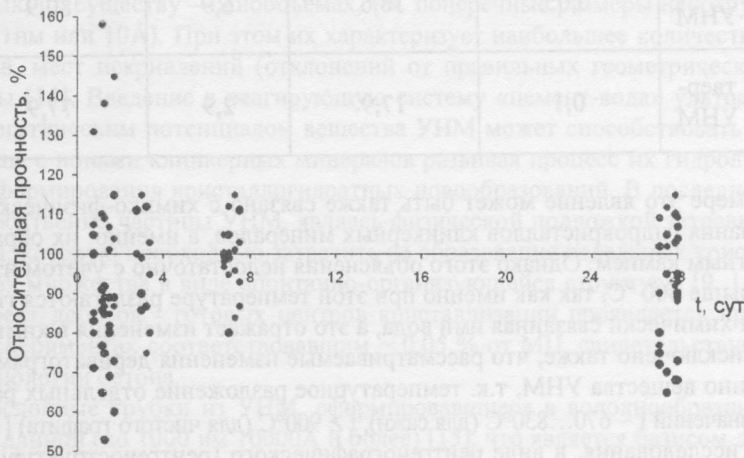


Рисунок 5 – Прочность цементного камня в зависимости от времени твердения (УНМ твердофазные, суспензионные, из органического сырья, в дозировке 0,05% от МЦ)

Фазово-структурные изменения. Причины, обуславливающие рост прочности цементного камня при введении в цемент потенциально активного вещества УНМ, могут базироваться на изменениях в протекании реакций его взаимодействия с водой, в образующихся при этом продуктах гидратации, а также в процессе формирования, становления и упрочнения кристаллогидратной структуры цементного камня. С целью проверки данного предположения были выполнены комплексные исследования проб затвердевшего цементного камня, включающие определение в них количества химически связанной воды (ХСВ), термическое разложение проб (метод детермического анализа) и рентгенографический (рентгеноструктурный) анализ этих же проб.

Результаты проведенных экспериментов по определению количества гидратной или химически связанной воды, представленные в таблице, подтверждают наличие воздействия вещества УНМ на реакции гидратации цемента, отраженное в росте количества химически связанной воды и повышения степени его гидратации. При этом наибольшие значения соответствуют дозировке УНМ в 0,05% от МЦ, оптимальной с позиции роста прочности цементного камня. Следует отметить, что данные таблицы получены как средние значения испытаний различных частей проб при 2...3 определениях количества ХСВ в каждой ее части. При этом данные отдельных определений отличались от среднего значения не более чем на 1,5...2,0 %, что свидетельствует о достаточно высокой степени их достоверности.

Данные дериватографического анализа. Исследования цементного камня, не содержащего (контрольный) и с УНМ в дозировке 0...0,1 %, осуществили с помощью лабораторного прибора-дериватографа (Q – 1500Д), путем прокаливании проб в диапазоне температур «0...1000⁰С».

Метод дериватографии был использован для оценки возможного влияния добавки УНМ на развитие реакций гидратации цемента. Полученные дериватограммы (рисунок 6) температурного разложения проб (приведены частично) цементного камня без (а) и с наличием (б) вещества УНМ (0,05 % от МЦ) свидетельствуют об их

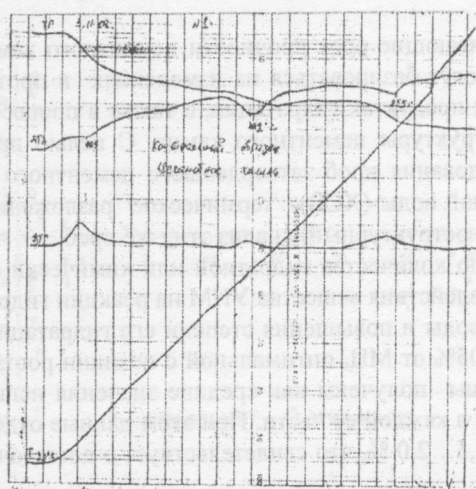
подобии вплоть до температуры, примерно в 600°C . За пределами этой температуры есть отличия в графиках «ДТА» и «ДТГ», свидетельствующие об изменении реакций разложения в этой температурной области в пробах цементного камня с УНМ. Можно предположить, что это явление связано с влиянием вещества УНМ на морфологию новообразований, т.к. температурная «зона» разложения основной части гидрокристаллов (выделения химически связанной в них воды) приходится, примерно, на $t \geq 600^{\circ}\text{C}$.

Таблица – Данные определения количества ХСВ

№ п/п	Наименование пробы	Количество УНМ в % от МЦ	Количество химически связанной воды, %		Степень гидратации вяжущего, %	
			фактическое	прирост, %	фактическое	прирост, %
1	Контрольная	0	17,4	-	75,7	-
2	Проба №1 с твердофазным УНМ	0,03	18,0	3,4	78,1	3,2
3	Проба №2 твердофазным УНМ	0,05	18,6	6,9	80,9	6,9
4	Проба №3 твердофазным УНМ	0,1	17,9	2,9	77,9	2,9

В определенной мере это явление может быть также связано с химико-физическим влиянием вещества УНМ на процесс образования гидрокристаллов клинкерных минералов, а именно: их образуется больше, в сравнении с «чистым» цементным камнем. Однако этого объяснения недостаточно с учетом изменений графика ДТА в диапазоне температур выше 600°C , так как именно при этой температуре разлагаются гидрокристаллы силикатов кальция и выделяется химически связанная ими вода, а это отражает изменения в химической природе разлагающегося вещества. Не исключено также, что рассматриваемые изменения дериватограмм в какой-то мере связаны с влиянием собственно вещества УНМ, т.к. температурное разложение отдельных разновидностей графита соответствует диапазону значений $t \sim 670 \dots 830^{\circ}\text{C}$ (для сажи), $t \geq 900^{\circ}\text{C}$ (для чистого графита) [15]. С учетом этого обстоятельства выполнены исследования, в виде рентгенографического (рентгеноструктурного) анализа идентичных проб, результаты которого представлены далее.

а)



б)

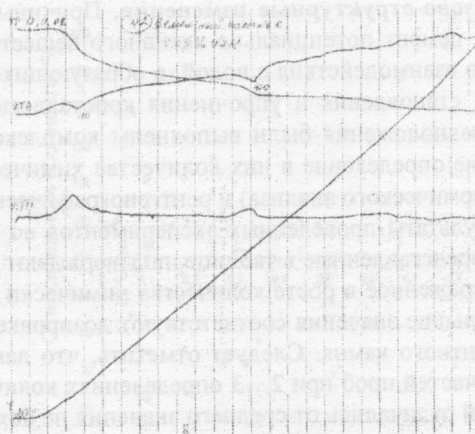


Рисунок 6 – Дериватограмма пробы «чистого» цементного камня (а-контрольная) и цементного камня, содержащего 0,05 % УНМ от массы цемента (б)

Данные рентгенографического анализа. Рентгенографический анализ фазового состава цементного теста образцов был проведен на пробах с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 при $\text{Cu}\alpha$ -излучении, напряжении на трубке 30 кV, токе 15мА.

Результаты экспериментов показали, что введение УНМ в цемент сопровождается некоторыми изменениями в морфологии и количестве образующихся продуктов гидратации цемента, при этом максимум соответствует дозировке добавки порядка 0,05 % от массы цемента. Например, дополнительной информацией об увеличении степени гидратации цемента может служить установленный рост количества гидроксида кальция с увеличением дозировки УНМ. Одновременно было выявлено и противоречие, заключающееся в том, что количество клинкерного алита (одного из наиболее активных и играющих важную роль в наборе прочности бетона) в некоторых пробах с добавкой возросло по сравнению с контрольной пробой.

Заключение. Оценка этой ситуации по совокупности данных о количестве химически связанной воды цементом, а также результатов дериватографических и рентгенографических анализов проб, полученных к настоящему времени, свидетельствует о наличии изменений в количестве и, не исключено, в структурно-морфологическом строении кристаллогидратных новообразований цементного камня под влиянием введенного в цемент вещества УНМ. Для целенаправленной модификации физико-технических свойств цементного камня и бетона необходимы углубленные исследования по данному направлению, так как физическое отражение установленных изменений морфологии проявляется в росте прочности цементного камня. На наш взгляд, это явление имеет следующие причины.

Во-первых, вещество УНМ содержит значительное количество элементарных составляющих в виде трубок, коротких волокон смесей их и т.д., обладающих значительным зарядом поверхности, который концентрирован, сосредоточен в малых, по существу – нанобъемах, т.к. поперечные размеры нанотрубок и нановолокон могут быть менее 1×10^{-9} м (1 нм или 10 Å). При этом их характеризует наибольшее количество энергии у окончаний (вершин) этих элементов, мест искривлений (отклонений от правильных геометрических размеров) и других «дефектов» их структуры [15]. Введение в реагирующую систему «цемент-вода» ультрадисперсного, обладающего значительным энергетическим потенциалом вещества УНМ может способствовать как ускоренному взаимодействию молекул воды с ионами клинкерных минералов развивая процесс их гидролиза (растворения) так и процессы гидратации и формирования кристаллогидратных новообразований. В последнем случае эффект ускорения «провоцируют» собственно частицы УНМ, являясь физической подложкой затравкой, понижающей энергетический порог работы, которую необходимо затратить на образование отдельных кристаллогидратов и последующее формирование их множества в виде спонтанно-организующейся структуры [9, 16]. Вследствие высокой дисперсности УНМ эффект добавок – готовых центров кристаллизации проявляется при малых дозировках, с оптимумом, в наших экспериментах соответствовавшим ~ 0,05 % от МЦ, свидетельствующего о перспективности их применения в технологии бетона.

Во-вторых, однослойные трубки из УНМ, сформировавшиеся в волокнообразные частицы, характеризующиеся значительной длиной (до 1000 нм 10000 Å и более) [15], что является базисом для проявления эффекта «наноармирования» кристаллогидратной структуры новообразований цементного камня. Присутствие волокнообразных УНМ, также может содействовать развитию процесса гидролиза по изложенной ранее схеме воздействия за счет наличия энергетически активных окончаний (вершин). Однако основной их эффект связан с тем, что при малом поперечном сечении их длина многократно превышает размеры кристаллогидратов клинкерных минералов (~ 80...250 Å). Следствием является «защемление» волокнообразных УНМ среди множества спонтанно формирующихся кристаллогидратов в новообразованиях реагирующего с водой цемента. Такое предположение не противоречит примерно известным данным о размерах сечений пор новообразований (геля) цементного камня, соответствующих 1,5...6,0 нм (15...60 Å) [17,18]. При нагружении образцов цементного камня сжимающей нагрузкой эти волокна УНМ, «армирующие» в нем объемы новообразований, воспринимают часть усилий, возникающих в поперечной плоскости, и, соответственно, способствуют уменьшению поперечных деформаций при одновременном росте процесса прочности при сжатии.

In article is given results of the basic researches reflecting influence of additives carbon nanomaterials, received in institute of Heat and Mass Transfer of NAS of Belarus are stated, on properties of cement, morphological changes of products of his hydration and strength of a cement stone.

Список литературы

1. Ваучский, М.Н. Направленное формирование упорядоченной надмолекулярной структуры гидратированных минеральных вяжущих / М.Н. Ваучский // Вестник гражданских инженеров, 2004. – № 2 (3) – С.44 – 47.
2. Яковлев, Г.И. Нанодисперсная арматура в цементном пенобетоне / Г.И. Яковлев // Технологии бетонов, 2006. – № 3 – С. 68-71.
3. Артамонова, О.В. Формирование структуры и управление прочностными свойствами гидросиликатных систем модифицированных ультра- и наноразмерными частицами / О.В. Артамонова, Д.Н. Коротких, Е.М. Чернышев // Первая международная конференция: Деформация и разрушение материалов, Москва, 13-16 ноября 2006, тез. докл. Москва, 2006. – С. 514-516.

4. Пухаренко, Ю.В. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей / Ю.В. Пухаренко, В.А. Никитин, Д.Г. Летенко // Строительные материалы. – Наука. – 2006. – № 8. Приложение к научно-техническому журналу «Строительные материалы», 2006. – № 9 – С. 11-13.
5. Королев, Е.В. Модифицирование строительных материалов нанокремнеземными трубками и фуллеренами / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, В.А. Береговой // Строительные материалы – Наука. – 2006. – № 8. Приложение к научно-техническому журналу «Строительные материалы», 2006. – № 9 – С. 2-4.
6. Лотов, В.А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий / В.А. Лотов // Строительные материалы. – 2006. – № 8 – С. 10-12.
7. Комохов, П.Г. Наноструктурированный радиационный бетон и его универсальность / П.Г. Комохов, Н.И. Александров // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2008. – № 5 – С. 38-40.
8. Чернышов, Е.М. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема (вопросы теории и приложений) / Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2008. – № 5 – С. 30-32.
9. Ратинов В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М. : Стройиздат, 1989. – 188 с.
10. Вавржин, Ф. Химические добавки в строительстве / Ф. Вавржин, Р. Крмча. – М. : Стройиздат, 1964. – 288 с.
11. Ma, J. Ultra High Performance Self Compacting Concrete/ j.Ma, j.Dietz// LACER № 7. 2002.
12. Каприелов, С.С. Уникальные бетоны и технологии в практике современного строительства России / С.С. Каприелов [и др.] // В сб. тр. Проблемы соврем. бет. и ж/бетона. – Минск : Стринко, 2007. – С. 105-120.
13. Цементы. Методы испытаний: ГОСТ 310.0-5 – 76 (88). – Введ. 00.00.00.
14. 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.
15. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // Успехи физических наук, 1997. – Т. 4. – № 9 – С. 945-972.
16. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона / И.Н. Ахвердов. – М. : Стройиздат, 1981. – С.182-190.
17. Горчаков, Г.И. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений / Г.И. Горчаков, М.М. Кашкин, Б.Г. Скрамтаев. – М. : Стройиздат, 1965. – С. 27-43.
18. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор ; пер. с англ. – М. : Мир, 1996. – С. 294-395

УДК 666.972

Э.И. БАТЯНОВСКИЙ, А.В. СМОЛЯКОВ, А.А. ДРОЗД, В.И. МАЦКЕВИЧ

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА С МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ В ВИДЕ МОЛОТОГО ГРАНИТНОГО ОТСЕВА

Основная задача представленных ниже исследований заключалась в выявлении возможного влияния вещества минеральной добавки в виде молотого гранитного отсева на сохранность стальной арматуры в бетоне при замене части цемента на миндобавку. Целью исследований являлось определение области применения бетона с минеральной добавкой из молотого гранитного отсева для железобетонных конструкций, включая преднапряженные.

Введение. В статье приведены результаты экспериментальных исследований эксплуатационных свойств бетона с минеральной добавкой в контексте проблемы эффективного использования гранитного отсева РУПП «Гранит» г. Микашевичи, Брестской области, образующегося в виде побочного продукта при дроблении исходной горной породы на заполнители для бетона [1].

В процессе исследований выявили влияние количественного содержания минеральной добавки – продукта помола гранитного отсева, на определяемые свойства бетона с целью установления рациональной (допускаемой) области его применения при производстве (возведении) строительных конструкций. Во всех случаях применена минеральная добавка, измельченная до тонкости помола цемента, т.е. примерно до $S_{уд} \sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$ ($300 \text{ м}^2/\text{кг}$). Эта тонина помола добавки принята, как наиболее рациональная, т.е. обеспечивающая положительный эффект роста прочности цементного камня до дозировки ее в 30 % от массы цемента [2]. Минеральную добавку в бетон вводили в количестве 0; 10; 20 и 30 % от массы цемента, отслеживая затем закономерности изменения определяемых свойств в зависимости от ее доли в смешанном вяжущем: портландцемент + минеральная добавка [3].

Для достижения поставленной цели выполнили исследования возможного коррозионного воздействия миндобавки на арматуру в бетоне по методике СТБ 1168-99 как для «направления 1» при разовом насыщении бетона водой с последующим «снятием» поляризационных кривых, так и при циклическом насыщении-высушивании (при насыщении в 5 % растворе NaCl).

Физико-химическая сущность исследований заключается в том, что под влиянием положительного потенциала, приложенного к арматуре, побуждается движение отрицательно заряженных ионов (находящихся в жидкости, заполняющей поры насыщенного водой бетона) к арматуре. Чем больше свободных (не связанных)