

Рябчиков Павел Владимирович, канд. техн. наук, научный сотрудник научно-исследовательской и испытательной лаборатории, Белорусский национальный технический университет, г. Минск (Беларусь)

Якимович Владимир Дмитриевич, канд. техн. наук, доцент, заведующий научно-исследовательской и испытательной лабораторией, Белорусский национальный технический университет, г. Минск (Беларусь)

Батяновский Эдуард Иванович, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой, Белорусский национальный технический университет, г. Минск (Беларусь)

Pavel Ryabchikov, PhD in Engineering Science, Researcher at research and test laboratory, Belarusian National Technical University, Minsk (Belarus)

Vladimir Yakimovich, DSc in Engineering Science, Associate Professor, Head of research and test laboratory, Belarusian National Technical University, Minsk (Belarus)

Eduard Batyanovskiy, DSc in Engineering Science, Professor, Head of the department, Belarusian National Technical University, Minsk (Belarus)

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА И ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

ASSESSMENT OF INFLUENCE OF CARBON NANOMATERIALS ON PROPERTIES OF CEMENT AND CEMENT STONE

АННОТАЦИЯ

Материал статьи отражает результаты исследования влияния различных видов и дозировок отечественных углеродных наноматериалов (УНМ) на физико-технические (стандартизированные) свойства цемента и цементного камня.

Установлен наиболее оптимальный вид УНМ с позиции повышения прочности цементного камня и цементно-песчаного (стандартного) раствора. Оценено влияние различных видов УНМ на основную совокупность стандартизированных свойств и характеристик цемента. В результате экспериментально установлено, что исследованные разновидности УНМ (в дозировке от 0,001% до 0,1%, а некоторые виды до 0,5% от массы цемента) 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 и увеличиваются (на 10–15%) для УНМ-торф и УНМ-оп, полученных из органического сырья. Кроме этого, введение УНМ-1 способствует росту активности цемента (прочность на сжатие образцов цементно-песчаного раствора) до ~ 15,6%, а УНМ-торф и УНМ-ПАВ снижают ее на ~ 9,0% и ~ 25,0%, соответственно.

Установлена наиболее эффективная добавка «УНМ-1» (порошкообразная и в виде суспензии на ее основе), обеспечивающая прирост прочности цементного камня на 10–15% в нормальных условиях твердения и после пропаривания. При этом существенное влияние оказала дозировка вещества: оптимум соответствует ~ 0,05% от массы цемента.

Полученные результаты создают необходимые предпосылки к использованию отечественных УНМ в конструкционном цементном бетоне.

ABSTRACT

Material of article reflects results of a research of influence of different types and dosages of domestic carbon nanomaterials (CNM) on the physics and technology (standardized) properties of cement and a cement stone.

The most optimum type of CNM from a position of increase in durability of a cement stone and cement and sand (standard) solution is established. Influence of different types of CNM the main set of the standardized properties and characteristics of cement is estimated. It is as a result experimentally established that the studied versions UNM (in a dosage from 0,001% to 0,1%, and some types up to 0,5% of the mass of

cement) don't make practical impact on normal density (water requirement) of cement and uniformity of change of its volume. At the same time skhvatyvaniye terms (on (5 ... 10)%) for CNM-1 are reduced and%) for CNM-peat and CNM-op, received from organic raw materials increase (on (10 ... 15)%). Besides, introduction of CNM-1 promotes growth of activity of cement (durability on compression of samples of cement and sand solution) to ~ 15,6%, and CNM-peat and CNM-PAV reduce it on ~ 9,0% and ~ 25,0%, respectively.

The most effective CNM-1 additive (powdery and in the form of suspension on its basis) providing a gain of durability of a cement stone on 10 ... 15% in normal conditions of curing and after steaming is established. At the same time significant effect was had by a substance dosage: the optimum corresponds to ~ 0,05% of the mass of cement.

The received results create necessary prerequisites to use of domestic CNM in constructional cement concrete.

Ключевые слова: цементное тесто, водопотребность, активность, кинетика твердения, применение, физико-технические свойства.

Keywords: water-cement paste, water requirement, activity, curing kinetics, application, physical and technical properties.

ВВЕДЕНИЕ

Постоянное совершенствование технологии цементного бетона не могло обойти уникальное открытие современной физики–технологий получения наноструктурированных материалов, характеризующихся особыми свойствами по причине своеобразия их структурного строения и соотношения размеров: сечение (которое может быть менее 1 нм) и длины (до 1 мкм и более). Вследствие этого нитеобразные (трубчатые) углеродные наноматериалы (УНМ), с одной стороны, характеризуются огромным сосредоточенным у окончаний (вершин, изломов трубок) энергетическим потенциалом, а с другой, высокой прочностью на растяжение. В связи с этим появилась идея улучшения физико-механических свойств цементного бетона за счет введения в его

состав УНМ. Можно предполагать, что введение их в бетон будет эффективно по причине высокого энергетического потенциала частиц УНМ и близости их типоразмеров по отношению к размерам, начально формирующихся в процессе взаимодействия клинкерных минералов цемента с водой затворения кристаллогидратов ($\sim 8,0\text{--}25,0$ нм). В результате возможны изменения в развитии процесса гидратации цемента, а также в становлении спонтанно формирующейся структуры кристаллогидратных новообразований в цементном камне (бетоне). Реализация и развитие этой идеи проходило в БНТУ на базе кафедры «Технология бетона и строительные материалы» и ее научно-исследовательской лаборатории (НИИЛ БиСМ). Она базируется на изобретенных белорусскими учеными-физиками (академик С. А. Жданок, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, В. М. Волжанкин, Л. Р. Солнцев) и реализованных в нашей стране способах и оборудовании для получения разных видов углеродных наноматериалов.

Так, в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси был разработан уникальный способ их получения в плазме высоковольтного разряда и создано соответствующее оборудование для реализации технологии производства УНМ [1, 2]. Дальнейшее ее совершенствование позволило запатентовать способ получения углеродного наноматериала [3] в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления (ВВРАД) при оптимальном составе газовой смеси --CH_4 : воздух = 1: (2,4–2,5), с последующей химической обработкой, что обеспечило существенное повышение выхода УНМ и снижение содержания аморфного углерода в итоговом материале.

В литературных источниках, отражающих проблематику получения, изучения и возможного применения углеродных наноматериалов, приводятся данные о широкой гамме уникальных свойств этих материалов. С позиций применения УНМ в цементном бетоне безусловный интерес представляет их возможное влияние на взаимодействие цемента с водой и формирование структуры и свойств бетона.

Важнейшей задачей исследований являлось обоснование «механизма» положительного влияния УНМ на процессы взаимодействия в системе «цемент-вода» с учетом того факта, что развитие

реакций клинкерных минералов цемента с водой энергетически неоднородно. В частности, гидролизно-гидратационный, первичный этап этих реакций, протекает с выделением теплоты. Образование же новых фаз в виде кристаллогидратов алюминатов, ферритов и основных (как по общему объему, так по определяющему влиянию на прочность цементного камня) кристаллогидратов силикатной группы ($n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$) требует затрат энергии от реагирующей системы «цемент-вода». Оба этих процесса (после относительно короткого индукционного (подготовительного) периода, длящегося обычно 1–3 ч.) идут параллельно, накладываясь друг на друга. Можно предположить, что введение в реагирующую систему цементного теста энергетически активного, характеризующегося значительным потенциалом поверхности тонкодисперсного вещества УНМ, будет способствовать ускоренному возникновению кристаллогидратов в твердеющей системе. Как следствие, из-за смещения некоторого равновесия в протекающих реакциях цемента с водой глубже и активнее будет развиваться гидролизно-гидратационный процесс с образованием в итоге большего количества кристаллогидратных новообразований в присутствии УНМ. Такое вмешательство в процесс формирования образующейся пространственной структуры кристаллогидратов способно привести к росту плотности и прочности цементного камня и бетона на его основе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях использовались материалы со следующими характеристиками.

Вязущие. Портландцемент ОАО «Красносельскстройматериалы», ОАО «Кричевцементошифер» и ОАО «БЦЗ» марки М500-Д0; М600-Д0 (получен домолом), М400-Д20 активностью: $R_{\text{ц}} \sim 42\text{--}62$ МПа; плотностью: $\rho_{\text{ц}} \sim 3100$ кг/м³; показателем нормальной густоты (НГ) 25–28%.

Песок. Природный; с модулем крупности $M_{\text{к}} \sim 2,3\text{--}2,5$; насыпной плотностью $\rho_0 \sim 1580$ кг/м³.

Добавка углеродного наноматериала. Использовались разновидности УНМ, полученные по разным технологиям и из

различающегося исходного сырья под кодовыми наименованиями в виде порядкового номера вещества (представлены твердофазными порошкообразными веществами под кодами: № 1, № 2 и № 3; с характеристикой процесса получения (например, УНМ–торф) и др.; а также суспензионными добавками под кодами: № 1, № 2, № 3, № 4 и № 5). Массовая доля вещества, относимого к УНМ, в предоставляемых для экспериментов образцах составляет от 5% до 70% общей массы порошка (или твердой фазы). При этом в «очищенной» пробе (УНМ) эта доля достигает 70%; не очищенной УНМ – 30–40%, а в материале, полученном на основе органических веществ (опилки, торф) ~ 5–15%. Предоставлялась институтом «ИТМО» им. А. В. Лыкова НАН Беларуси.

Порошкообразные добавки дозировали на электронных весах типа ВЛКТ-500 с погрешностью $\pm 0,01$ г. В цемент их вводили в сухом виде при интенсивном механическом перемешивании в лопастном минисмесителе в течение 10 мин. Затем вводили воду затворения и непрерывно перемешивая в течение 5 минут. Суспензионные добавки смешивали с водой затворения при дозировании мерными цилиндрами. Во всех случаях количество воды затворения цемента подбирали таким образом, чтобы получать тесто нормальной густоты.

Методики экспериментальных исследований стандартизированных свойств цемента соответствовали положениям ГОСТ 310.1–4–76(81) [4].

СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА С ДОБАВКОЙ УНМ

Нормальная густота (водопотребность) цемента. В таблице 1 приведены данные экспериментального определения нормальной густоты (коэффициента нормальной густоты – $K_{нр}$ (водоцементного отношения цементного теста нормальной густоты)) по ГОСТ 310.3–76, установленные по прибору Вика. Из разновидностей УНМ для этих экспериментов взяты порошкообразная и суспензионная добавка на основе УНМ-1 как наиболее эффективная по результатам определения прочности цементного камня предварительными экспериментами; суспензионная № 5 взята для сравнения.

Коэффициент нормальной густоты цемента с добавкой и без нее

Вид цемента и водопотребность		Изменение значения $K_{нр}$ (доли ед.) в зависимости от вида и количества добавки относительно массы цемента, %								
		порошкообразная (УНМ-1)			суспензионная*					
					№ 1			№ 5		
Производитель	$K_{нр}$	0,005	0,05	0,100	0,005	0,05	0,100	0,005	0,05	0,100
Красносельск	0,265	0,265	0,265	0,265	0,265	0,260	0,265	0,265	0,260	0,260
Кричев	0,260	0,260	0,265	0,265	0,260	0,265	0,260	0,260	0,265	0,265
БЦЗ	0,280	0,280	0,280	0,285	0,280	0,280	0,280	0,280	0,285	0,285

* в пересчете на сухое вещество УНМ.

Из данных эксперимента следует, что введение в цемент вещества УНМ как в сухом, так и в суспензионном виде практически не изменяет величин коэффициента нормальной густоты вяжущего. Колебания значений в тысячных долях (достигают 1% от исходных значений водопотребности) связаны с возможными незначительными отклонениями в условиях выполнения конкретных экспериментов.

Сроки схватывания цемента. Изменение сроков схватывания под влиянием УНМ определяли по стандартной методике ГОСТ 310.3–76 с помощью прибора Вика на тесте нормальной густоты. Данные таблицы 2 свидетельствуют о том, что разновидности вещества добавки УНМ способны оказывать разное влияние на сроки схватывания цемента.

Результаты экспериментов, приведенные в таблице 2, свидетельствуют о наличии тенденции к сокращению (до 10–12%) сроков схватывания цементного теста с твердофазным и суспензионным УНМ-1. Несмотря на относительно небольшое сокращение сроков схватывания, эта тенденция благоприятна с позиций возможного ускорения гидролизно-гидратационного процесса и связанного с ним коагуляционного структурообразования, т.к. на этой основе затем развивается процесс формирования кристаллогидратов, определяющий темп роста (кинетику) и уровень прочности цементного камня.

Изменение сроков схватывания

Вид цемента и сроки схватывания			Вид добавки УНМ (дозировка 0,05 % от МЦ)	Сроки схватывания, час-мин	
Производитель	начало	конец		начало	конец
Красносельск	2 ²⁰	3 ⁵⁰	УНМ-1	2 ⁰⁰	3 ³⁰
Кричев	2 ⁵⁰	4 ¹⁰	УНМ-1	2 ⁴⁰	4 ⁰⁰
БЦЗ	3 ³⁰	5 ¹⁰	УНМ-1	3 ¹⁰	4 ⁵⁰
Красносельск	2 ²⁰	3 ⁵⁰	УНМ-1 (сусп.)	2 ³⁰	2 ⁴⁰
Кричев	2 ⁵⁰	4 ¹⁰	УНМ-1 (сусп.)	2 ⁴⁰	4 ¹⁰
БЦЗ	3 ³⁰	5 ¹⁰	УНМ-1 (сусп.)	3 ²⁰	5 ⁰⁰
Красносельск	2 ²⁰	3 ⁵⁰	УНМ-торф	2 ³⁰	3 ³⁰
Кричев	2 ⁵⁰	4 ¹⁰	УНМ-торф	2 ⁵⁰	4 ³⁰
БЦЗ	3 ³⁰	5 ¹⁰	УНМ-торф	3 ⁵⁰	5 ⁵⁰
Красносельск	2 ²⁰	3 ⁵⁰	УНМ-ПАВ	2 ⁵⁰	4 ³⁰
Кричев	2 ⁵⁰	4 ¹⁰	УНМ-ПАВ	3 ⁵⁰	5 ⁴⁰
БЦЗ	3 ³⁰	5 ¹⁰	УНМ-ПАВ	4 ⁴⁰	6 ²⁰

Введение УНМ, полученного из органических веществ и особенно содержащего ПАВ, существенно увеличило сроки схватывания цемента с добавкой в сравнении с чистым вяжущим. Увеличение времени начала схватывания составило до 40%, что свидетельствует о «торможении» процессов взаимодействия цемента с водой (очевидно, за счет наличия остаточных продуктов органических веществ в УНМ-торф и эффекта от пластифицирующего компонента в УНМ-ПАВ) и может сопровождаться замедлением темпа роста прочности цементного камня.

Выявленное сокращение сроков схватывания цемента под влиянием добавки УНМ-1, которая отражает повышение темпа формирования коагуляционной структуры цементного теста (геля), получило подтверждение в эксперименте с определением пластической прочности твердеющего цементного теста нормальной густоты, приготавливаемого без и при введении 0,05% УНМ-1 (рисунок 1).

Из графической зависимости очевидно, что введение в цемент углеродного наноматериала способствует росту пластической прочности твердеющего цементного теста (геля).

Таким образом, добавка углеродного наноматериала, сокращающая сроки схватывания цемента, создаёт предпосылки к последующему ускоренному росту пластической прочности цементного теста и прочности цементного камня.

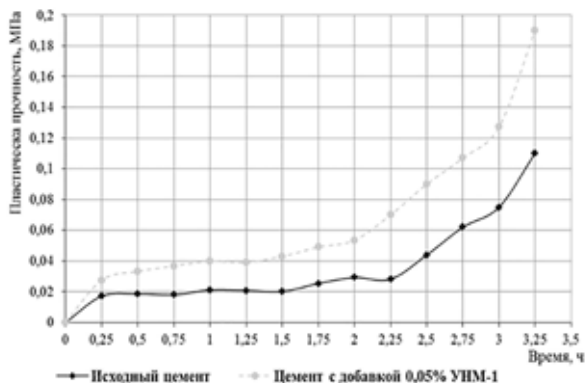


Рисунок 1. Кинетика роста пластической прочности цементного теста (геля)

Равномерность изменения объема цемента. Проверка данного показателя по методике ГОСТ 310.3–76, т.е. с пропариванием образцов-«лепешек» из теста нормальной густоты проверяемого вяжущего, показала, что введение в цемент всех исследуемых разновидностей УНМ до 0,1% от его массы не вызывает не равномерности изменений объема. В отдельных случаях по центральной части образцов-«лепешек» цементного камня ПЦ М400-Д20 проявились усадочные трещины, что не является признаком дефектности по равномерности изменения объема (допускается по стандарту) и связано с наличием в этом вяжущем до 20% минеральной добавки, вызывающей рост усадочных деформаций.

Активность цемента. Активность цемента (на примере ПЦ400-Д20 ОАО «Кричевцементношифер») определяли по стандартной методике (ГОСТ 310.4–81), т.е. при твердении образцов-балочек (160x40x40 мм) в воде, а также при пропаривании образцов-балочек по стандартному режиму (выдержка–2 ч.; подъем температуры до 80–85^оС–3 ч.; изотермическая выдержка–6 ч.; остывания \geq 3 ч.) с испытанием образцов на изгиб, а затем их половинок на сжатие не позднее, чем через 24 ч. после изготовления.

Твердофазные УНМ-1, УНМ-2 и УНМ-торф вводили с предварительным интенсивным смешиванием с песком; суспензионные УНМ – с водой затворения, корректируя содержание последней по (В/Ц) ~ 0,4. Результаты испытаний на растяжение при изгибе и на предел прочности при сжатии приведенные в таблице 3, показывают, что как при твердении образцов в воде, так и при определении прочности после их пропаривания наиболее эффективной оказалась разновидность добавки углеродного материала УНМ-1.

Её рациональная дозировка составила ~ 0,05% от массы цемента, при которой «активность цемента» (по прочности на сжатие при твердении в воде) возросла на ~ 15,6%. После пропаривания образцов эффект оказался выше и достиг ~ 30%.

Таблица 3

**Результаты испытаний при различных условиях
твердения образцов**

Наименование и разновидность УНМ	Дозировка, % от МЦ	Прочность раствора, МПа :										
		При изгибе:				На сжатие:						
		1	2	3	Ср. знач.	1	2	3	4	5	6	Ср. знач.
А. Твердение в воде.												
Контр.	–	7,62	7,63	7,32	7,63	40,0	40,2	41,4	40,0	39,5	40,0	40,4
УНМ-1	0,025	7,85	7,60	7,65	7,75	42,0	41,7	40,5	43,0	40,2	39,5	41,8
УНМ-1	0,05	7,91	7,84	7,70	7,88	47,0	45,5	46,9	47,5	45,2	44,8	46,7
УНМ-1	0,10	7,98	7,84	7,77	7,91	45,9	46,5	46,5	46,0	45,5	45,0	46,2
УНМ-1	0,20	8,05	7,77	7,80	7,93	42,9	46,0	44,1	46,2	45,0	42,5	45,3
УНМ-1 (сусп.)	0,05	6,86	8,68	6,69	7,77	43,0	44,4	44,0	45,4	43,0	42,5	44,2
УНМ-ПАВ	0,05	6,0	5,35	5,63	5,82	30,0	28,5	29,9	31,5	27,7	28,5	30,0
УНМ-торф	0,05	6,45	6,55	6,39	6,50	36,3	36,6	37,5	36,6	35,5	36,0	36,8
Б. После пропаривания образцов.												
Контр.	–	3,61	3,31	3,40	3,51	26,9	25,1	25,8	26,0	24,5	23,9	25,9
УНМ-1	0,025	3,75	3,65	3,52	3,70	25,1	26,3	27,6	26,1	25,0	24,4	26,3
УНМ-1	0,05	4,01	3,82	3,77	3,92	34,8	34,2	34,8	35,0	32,9	33,5	33,7
УНМ-1	0,10	3,71	3,71	3,65	3,71	33,2	33,5	34,0	34,5	33,0	32,7	33,8
УНМ-ПАВ	0,05	3,90	3,47	3,41	3,69	27,5	25,5	24,5	25,5	24,2	24,0	25,8
УНМ-торф	0,05	4,16	3,50	3,45	3,83	22,5	23,1	22,5	22,3	21,5	22,0	22,6

В целом результаты эксперимента свидетельствуют о неоднозначном влиянии вещества УНМ, полученного разными способами, на стандартизированные характеристики цемента (цементно-песчаного раствора). Вместе с тем можно констатировать: введение в цемент некоторых разновидностей УНМ позволяет повысить его активность, что подтверждает выявленный рост прочности образцов мелкозернистого бетона стандартизированного состава. Уровень роста прочности явно зависит от вещественного состава добавки, что требует выполнения исследований с целью выявления причин и закономерностей данной взаимозависимости.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА КИНЕТИКУ ТВЕРДЕНИЯ И ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Влияние твердофазных, суспензионных и полученных из органических исходных углеродных наноматериалов. В качестве вяжущего для данных экспериментов использовали цемент марки ПЦ 500-Д0 ОАО «Красносельскстройматериалы». Исследования выполнены с оценкой прочности цементного камня на сжатие образцов, твердевших в стандартных (нормально-влажностных: температура 20 ± 3 °С; влажность $\geq 90\%$) условиях, а также после пропаривания (по режиму: выдержка после изготовления 2,0 ч. в нормально-влажностных условиях, затем подъем температуры и выдержка 4,0 ч. в бачке над кипящей водой и охлаждение при комнатной температуре в течение 1,0 ч.) в соответствии с основными положениями известной методики (метод «ЦНИИПС-2»).

Из цементного теста нормальной густоты изготавливали образцы-кубы (20х20х20 мм), которые формовали вручную с помощью штыковки Ø 3 мм и уплотняли на встряхивающем столике (количество ударов – 25) (по методике «ЦНИИПС-2»).

При оценке прочности цементного камня на сжатие единичное значение определяли как среднее арифметическое в серии не менее чем из 6 образцов.

Результаты экспериментов, представленные на рисунках 2–7, свидетельствуют о неоднозначном влиянии разновидностей УНМ

на прочность цементного камня. Для наглядности прочность цементного камня приведена в относительной величине. За 100% во всех случаях приняты данные серий контрольных образцов «чистого» цементного камня при соблюдении правила «прочих равных условий». Кроме этого, смещение по горизонтали символов (единичных значений) относительно вертикальной оси для срока испытаний в возрасте 1–28 сут. применено, чтобы исключить «наложение» их друг на друга.

Из результатов испытаний твердофазных и суспензионных УНМ, представленных на рисунках 2–5, следует, что устойчивый положительный эффект, выраженный ростом прочности цементного камня во все сроки твердения в нормально-влажностных условиях (через 1,7 и 28 суток), проявила добавка, получившая маркировку УНМ-1 (вводимая в цементное тесто как в исходном твердофазном состоянии, так и в виде суспензии на ее основе).

Суспензионные добавки № 3, № 4 и № 5 проявили либо неоднозначный, либо отрицательный эффект.

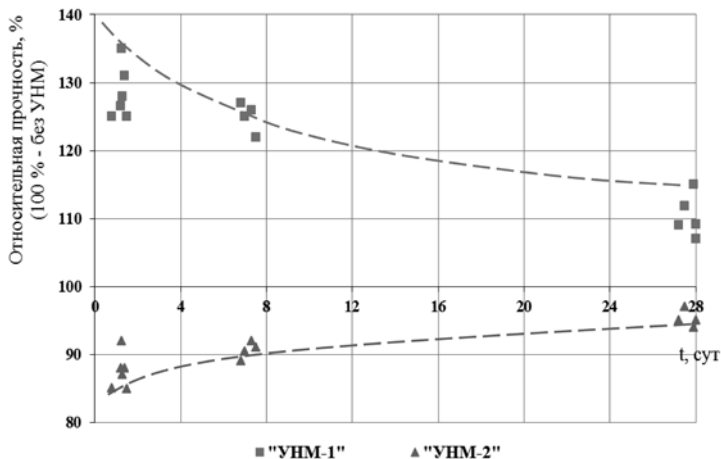


Рисунок 2. Прочность цементного камня с «УНМ-1» и «УНМ-2» (дозировка – 0,05 % от МЦ) при нормально-влажностном твердении

Разновидность добавки УНМ-1 и суспензионной «сусп. № 1» на ее основе подтвердила свою эффективность и в варианте твердения с прогревом образцов цементного камня (рисунок 3).

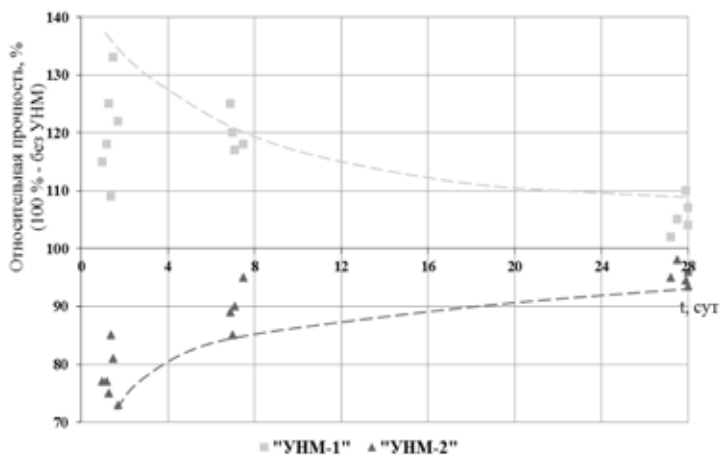


Рисунок 3. Прочность цементного камня с «УНМ-1» и «УНМ-2» (дозировка – 0,05 % от МЦ) после пропаривания

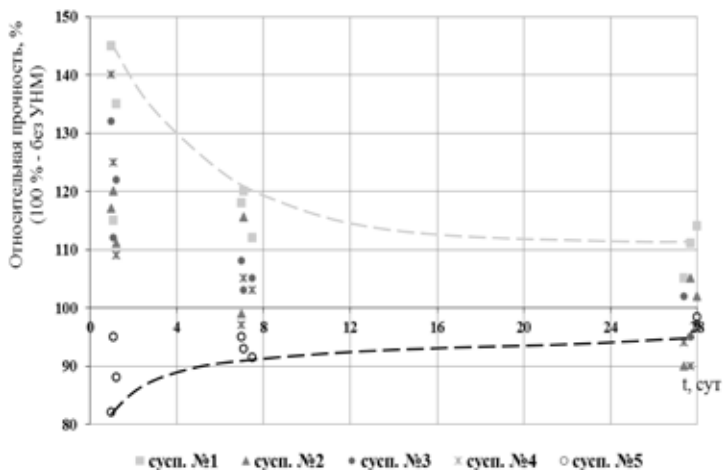


Рисунок 4. Прочность цементного камня со суспензионными УНМ (дозировка 0,05 % от МЦ по сухому веществу) при нормально-влажностном твердении

Из данных рисунков 2–4 очевидно, что прирост прочности в первые 24 ч. более значителен, достигая 35–45%, а затем закономерно снижается, составляя к 28 суткам твердения в наибольших результатах 15–20% относительно образцов без УНМ. Эти данные свидетельствуют об интенсификации процессов взаимодействия цемента с водой в их присутствии, проявляющихся в большей мере в ранние сроки твердения цемента.

Данные рисунка 5 указывают на наличие оптимума в дозировке разнородности углеродного наноматериала УНМ-1. Очевидно, что оптимум дозировки приходится на ее содержание в количестве 0,05% от массы цемента.

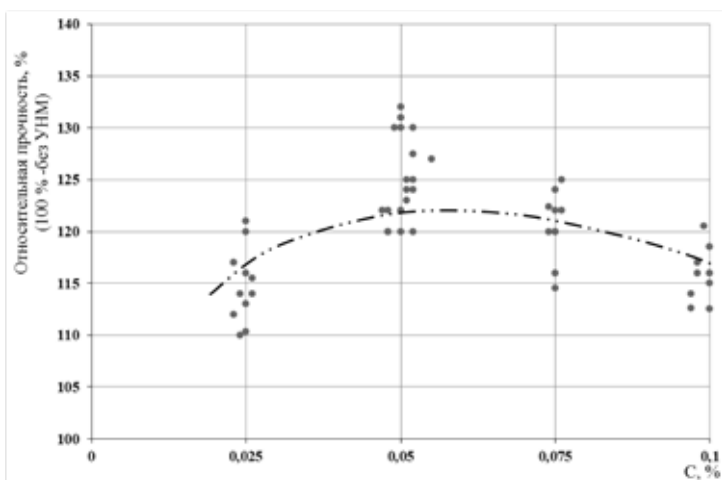


Рисунок 5. Прочность цементного камня с УНМ-1 при различной дозировке для нормально-влажностного твердения

Влияние добавок, полученных из органических материалов. Исследовали изменения прочности цементного камня на сжатие под влиянием УНМ, полученных из органических веществ – древесных опилок хвойных пород дерева (УНМ-оп) и торфа (УНМ-торф). В остальном методика исследований соответствовала методикам проведения предыдущих испытаний. Результаты экспериментов приведены на рисунках 6–7.

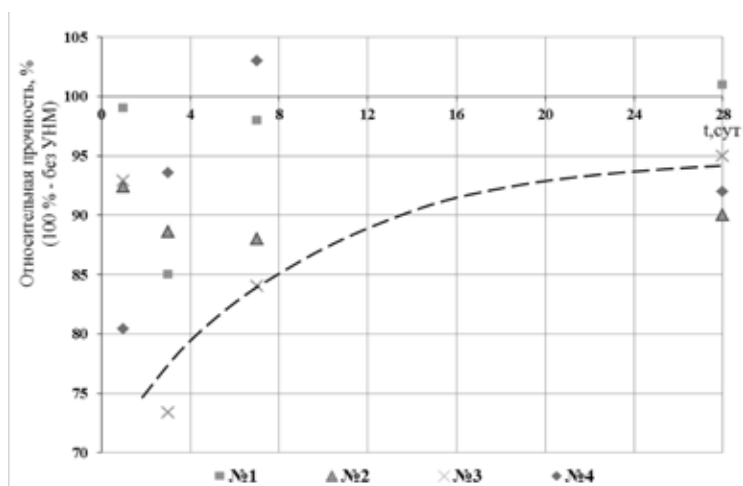


Рисунок 6. Прочность цементного камня с «УНМ-оп» (дозировка – 0,05% от МЦ) при нормально-влажностном твердении

Анализ приведенных данных показывает, что во всех случаях использования испытанных разновидностей УНМ, полученных из отходов деревообработки (в дозировке 0,05–0,5% от МЦ; рисунок б), прочность цементного камня, твердевшего в нормально-влажностных условиях, снижается во все сроки твердения относительно прочности контрольных (без нановеществ) образцов. Очевидно, это вызвано тем, что в материале испытанных разновидностей нановеществ присутствуют органно-минеральные компоненты, сдерживающие реакции гидратации цемента с водой при температуре среды $\sim 20 \pm 5$ °С и, как следствие, «тормозящие» развитие процессов гидратации и образования кристаллогидратов клинкерных минералов вяжущего. В результате замедляются темп твердения и связанный с ним рост прочности цементного камня.

Результаты экспериментов с углеродным наноматериалом, полученным на основе торфа, не однозначны (рисунок 7). Очевидно, что разновидность «УНМ-торф 1» оказывает положительное влияние на процессы, сопровождающие твердение цемента, и отражается в росте прочности цементного камня (в нормально-влажностных условиях и после пропаривания); разновидность «УНМ-торф 2» приносит обратный эффект.

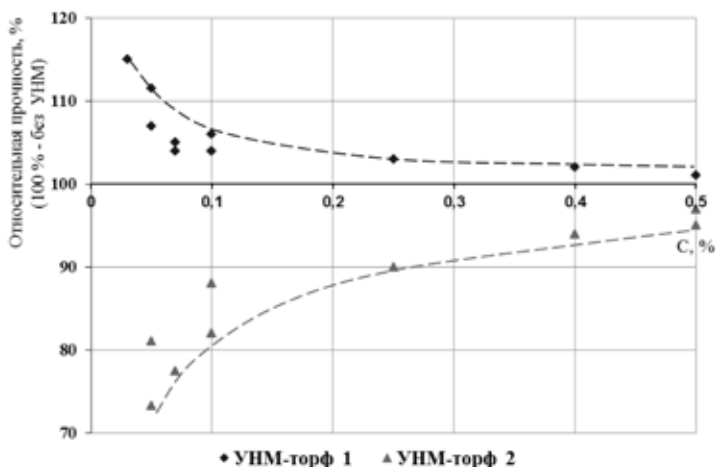


Рисунок 7. Прочность цементного камня с «УНМ-торф» в зависимости от дозировки при нормально-влажностном твердении

Оценивая результаты экспериментов, можно сделать вывод о большей эффективности использования углеродного наноматериала УНМ-1, на основании чего в последующих исследованиях использовали этот наноматериал. Одновременно с этим выводом результаты экспериментов подтвердили наличие оптимума в дозировке вещества УНМ при его значении $\sim 0,05\%$ от массы цемента (при наибольшем положительном результате).

Зафиксированное снижение эффекта роста прочности цементного камня с превышением дозировки УНМ сверх оптимальной ($\sim 0,05\%$ от МЦ) можно объяснить следующими причинами. Во-первых, углеродный наноматериал – гидрофобное вещество, и несмотря на контакт с водой, на поверхности его частиц в затвердевшем цементном камне остаются места с адсорбированным воздухом, образующие по сути ультрадисперсные поры в структуре его кристаллогидратных новообразований. То есть кроме положительного эффекта нано-, микроармирования цементного камня при повышенной дозировке УНМ проявляется нарастающий эффект от указанных дефектов структуры – концентраторов напряжений при «работе» цементного камня под нагрузкой.

С другой стороны, встраивающиеся в структуру кристаллогидратных новообразований тончайшие волокна (трубки) УНМ замещают собой часть молекул воды гидратных слоев в межплоскостных пространствах между кристаллогидратами, что (в сочетании с ранее изложенным) при превышении оптимальной дозировки сопровождается снижением прочности цементного камня. В этом случае, на наш взгляд, уместна аналогия в причине снижения модуля упругости бетона с введением в его состав ряда пластифицирующих добавок, молекулы которых (по данным докторской диссертации П. И. Юхневского [5]) замещают (вытесняют) часть молекул воды из зон контакта кристаллогидратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальная оценка их влияния на физико-технические свойства цемента показала, что исследованные разновидности УНМ (в дозировке от 0,001% до 0,1%, а некоторые виды до 0,5% от массы цемента) 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 УНМ-торф и УНМ-оп, полученных из органического сырья по оригинальной технологии (отличающейся от технологии получения УНМ-1). Кроме этого, введение УНМ-1 способствует росту активности цемента (прочность на сжатие твердевших в воде стандартизированных образцов цементно-песчаного раствора) до ~ 15,6%, а УНМ-торф и УНМ-ПАВ снижают ее на ~ 9,0% и ~ 25,0%, соответственно.

Анализ результатов экспериментальных исследований влияния различных УНМ на прочность цементного камня позволяет сделать следующие выводы.

Несмотря на существенный (а в отдельных случаях и взаимоисключающий) разброс величин прочности (на сжатие) образцов цементного камня можно проследить и определенные закономерности влияния УНМ на его прочность.

Среди порошкообразных веществ однозначно проявила эффективность добавка УНМ-1 в нормальных условиях твердения цементного камня и при дозревании после пропаривания; прирост прочности к 28 сут. составил ~ 10–15%.

Среди суспензионных УНМ более эффективной (несмотря на ряд отрицательных результатов) оказалась добавка, полученная на основе УНМ-1.

Добавки УНМ-оп, полученные на основе древесных опилок оказались неэффективными.

Добавки УНМ-торф, полученные на основе торфа, оказали неоднозначное воздействие на прочность образцов: твердевшие в нормальных условиях снизили прочность; пропаренные – показали ее рост. При этом существенное влияние оказала дозировка вещества: оптимум соответствует ~ 0,05% от МЦ, что подтверждается и для остальных УНМ по результатам испытаний в целом.

Анализируя полученные данные, а также теоретические аспекты твердения и роста прочности цементного камня, можно сказать, что для обеспечения эффекта в твердеющем цементном камне (а значит, в бетоне) целесообразны две разновидности УНМ (или их комбинация).

Во-первых, в виде наночастиц концентрированного, с большой поверхностной энергией, «точечного» заряда, что обеспечило бы ускорение образования кристаллогидратов клинкерных минералов и, как следствие, повысило бы темп роста и уровень прочности (плотности) цементного камня.

Во-вторых, в виде отдельных волокнообразных «нитей», волокон длиной, превышающей размеры образующихся кристаллогидратов (размером ~ $(8-25) \times 10^{-9}$ м), что обеспечило бы «армирующий» эффект наноструктуры новообразований в твердеющем цементном камне с соответствующим ростом прочностных характеристик бетона.

Стоимость УНМ зависит от множества факторов: способа его получения, исходного сырья, последующей химической обработки и пр. Но надо отметить, что стоимость УНМ в начале исследований составляла более 300 долларов за килограмм, тогда как в настоящее время примерно 20–30 долларов за килограмм (при

его получении в плазменном реакторе) и до 10 долларов за килограмм для разновидностей УНМ, получаемых на основе термической обработки торфа.

Экономический эффект от применения УНМ в составе комплексной химической добавки «УКД-1» составил 50–55 тыс. руб. до деноминации или 5,0–5,5 нынешних рублей на кубическом метре бетона по сравнению с бетоном без добавки за счет снижения расхода цемента, температуры изотермической выдержки и времени прогрева. Этот результат подтвержден при изготовлении более 1000 м³ сборного железобетона (с преднапряжением арматуры и без него) на ОАО «СЖБ-Борисов» в 2014–2015 гг.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Жданок, С. А. Синтез углеродных нанотрубок в неравновесных условиях / С. А. Жданок [и др.] // В кн.: Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Сборник научных трудов / Национальная академия наук Беларуси; Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова. – Минск, 2005. – С. 32 – 40.
2. Плазмохимический реактор конверсии углеводородов в электрическом разряде: пат. 3125 Респ. Беларусь, В 01J 19/00/ С. А. Жданок, А. В. Крауклис, А. В. Суворов, П. П. Самцов, К. О. Борисевич; заявитель ГНУ «Институт тепло-и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси». – № u 20060206; заявл. 04.04.2006; зарег. 01.08.2006; опубл.30.10.2006 // Афіцыйны бюл./ Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2006. – № 5. – С. 146.
3. Способ получения углеродного наноматериала: пат. 10010 Респ. Беларусь, МПК (2006) C01 B 31/00, D 01 F9/12, B 82B 3/00/ С. А. Жданок, А. П. Солнцев, А. В. Крауклис, И. Ф. Буяков; заявитель ГНУ «Институт тепло-и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси». –№ а 20050321; заявл. 31.03.2005; зарег. 27.08.2007; опубл.30.12.2007 // Афіцыйны бюл./ Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 6. – С. 117.

4. Цементы. Методы испытаний : ГОСТ 310.1-76–ГОСТ 310.3-76, ГОСТ 310.4-81, ГОСТ 310.5-88, ГОСТ 310.6-85. – Введ. 01.01.76. – Москва: Министерство промышленности строительных материалов СССР, 1976. – 42 с.
5. Юхневский, П. И. Влияние молекулярно-структурного строения пластифицирующих и кремнеземсодержащих добавок на процессы гидратационного твердения и свойства цементного бетона: дис. докт. технич. наук: 05.23.05;/ П. И. Юхневский. – Минск, 2014. – 338 с.

REFERENCES

1. Zhdanok S. A. *Sintez uglerodnykh nanotrubok v neravnovesnykh usloviyakh* [Synthesis of carbon nanotubes in nonequilibrium conditions] In: Fullereny i fulltrenopodobnye struktury. Sbornik nauchnykh trudov. Minsk, 2005. pp. 32–40. (rus)
2. *Plazmokhimicheskiy reactor konversii uglevodorodov v elektricheskoy razryade* [The plasmochemical reactor of conversion of hydrocarbons in electric discharge]: pat. 3125 Resp. Belarus, B 01J 19/00/ S. A. Zhdanok, A. V. Krauklis, A. V. Suvorov, P. P. Samtsov, K. O. Borisevich; zayavitel GNY «Institut teplo - i massobmena im. A.V. Lykova Natsionalnaya akademiya nauk Belarusi». № u 20060206; appl. 04.04.2006; reg. 01.08.2006; publ. 30.10.2006. Afitsyiny byul. Nats. Tsentr intelektual. ulasnasti. 2006. No. 5. p.146. (rus)
3. *Sposob polucheniya uglerodnogo nanomateriala* [Way of receiving carbon nanomaterial]: pat. 10010 Resp. Belarus, MPK (2006) C01 B 31/00, D 01 F9/12, B 82B 3/00/ S. A. Zhdanok, A. P. Solntsev, A. V. Krauklis, I. F. Buyakov; zayavitel GNY «Institut teplo - i massobmena im. A.V. Lykova. Natsionalnaya akademiya nauk Belarusi». № a 20050321; appl. 31.03.2005; reg. 27.08.2007; publ. 30.12.2007. Afitsyiny byul. Nats. Tsentr intelektual. ulasnasti. 2007. No. 6. p.117. (rus)
4. *Tsementy. Metody ispytaniy* : GOST 310.1-76–GOST 310.3-76, GOST 310.4-81 GOST 310.5-88, GOST 310.6-85. [Cements. Test methods]. Vved. 01.01.76. Moscow: Ministerstvo promyshlennosti stroitelnykh materialov SSSR, 1976. 42 p. (rus)

5. Yukhnevskiy P. I. *Vliyanie molekulyarno-strukturnogo stroeniya plasifitsituyushchikh i kremnezemsoderzhashchikh dobavok na protsessy gidratatsionnogo tverdeniya i svoystva tsementnogo betona* [Influence of a molecular and structural structure plasticizing and the kremnezemsoderzhashchikh of additives on processes of hydration curing and property of cement concrete]: dis. dokt. tekhnich. nauk: 05.23.05;/ P.I.Yukhnevskiy. Minsk, 2014. 338 p. (rus)

Статья поступила в редколлегию 06.12.2017.