

УДК 621/762; 691.002(032)

Эдуард Иванович БАТЯНОВСКИЙ,
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой "Технология
бетона и строительные материалы"
Белорусского национального
технического университета

Андрей Владимирович КРАУКЛИС,
кандидат
физико-математических наук,
заведующий отделением ГНУ
"ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси"

Петр Петрович САМЦОВ,
кандидат
физико-математических наук,
старший научный сотрудник ГНУ
"ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси"

Павел Владимирович РЯБЧИКОВ,
младший научный сотрудник НИИЛ
бетонов и строительных материалов
Белорусского национального
технического университета

Павел Петрович САМЦОВ,
техник НИИЛ бетонов
и строительных материалов
Белорусского национального
технического университета

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА И ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

EFFECTS OF CARBON NANOMATERIALS ON CEMENT AND CEMENT STONE PROPERTIES

В статье изложены результаты поисковых исследований, отражающих влияние добавок углеродных наноматериалов, полученных в Институте тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, на свойства цемента, морфологические изменения продуктов его гидратации и прочность цементного камня.

This article presents the results of the basic researches displaying the effects of carbon nanomaterials additives on cement properties, morphological changes in hydration products and cement stone strength. These additives were obtained at the Institute of Heat and Mass Exchange named after A. V. Lykov, National Academy of Sciences of Belarus.

ВВЕДЕНИЕ

Проблеме использования нанотехнологий в строительном материаловедении и, в частности, в технологии бетона посвящено множество публикаций последних лет [1–8]. По существу в них рассматриваются либо общие вопросы структурообразования твердеющего цемента, либо эффекты от воздействия на этот процесс путем дополнительной обработки компонентов бетона (электрофизически, диспергированием, химико-активно), 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, так как 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 гидроокисью кальция, образующейся при гидратации алита и белита.

Следует отметить, что воздействие кремнеземосодержащих добавок проявляется в форме "объемного" эффекта и обеспечивается при их дозировке 10%–30% от массы цемента (МЦ) [11, 12].

Особенностью воздействия на процесс структурообразования цементного камня добавлением углеродных наноматериалов (УНМ) является их эффективность в малых (0,005%–0,100% от МЦ) дозировках. По мнению авторов, это связано с огромным энергетическим потенциалом их поверхности и особенностями строения разновидности УНМ. Анализ ряда работ по исследованию свойств УНМ, приведенный в [13], показывает, что их удельная поверхность составляет 21–36 м² г⁻¹, достигая 450 м² г⁻¹ для внутренних поверхностей материала, созданного на их основе [14], в то время как для микрокремнезема она составляет примерно 15–25 м² г⁻¹.

В статье приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований влияния УНМ, полученных в Институте тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (далее — ИТМО), на стандартизированные свойства цемента, а также на процессы,

сопровожающие взаимодействия вяжущего с водой, на формирование новообразований, структуры цементного камня и его прочность.

СТАНДАРТИЗИРОВАННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА

Материалы и методика исследований. В исследованиях использованы материалы со следующими характеристиками, возможное изменение которых приводится дополнительно в описании конкретных экспериментов.

Вяжущие — портландцемент ПРУП "Кривеццементношифер" и ОАО "Красносельскстройматериалы" марок М500-Д0, М400-Д20; активностью R_{cl} ~ 42–50 МПа; плотностью ρ_c ~ 3100 кг/м³; показателем нормальной густоты (НГ) 25 %–28 %; изменение объема — равномерное, с дополнительными характеристиками по таблице 1.

Разновидности углеродных наноматериалов. Для осуществления экспериментов специалистами ИТМО предоставлялись разновидности УНМ, полученные по разным технологиям и из различающегося исходного сырья под кодовыми наименованиями или в виде порядкового номера вещества. Испытания проводились с использованием УНМ, полученных в плазмохимических реакторах из смеси "метан — воздух", а также из торфа в высокотемпературном реакторе. Плазмохимические реакторы характеризовались разной производительностью — 5; 10 и 100 г/ч, а в случае получения материала из торфа в высокотемпературном реакторе — до 1 кг/ч. Вещества УНМ, получаемые в разных реакторах, представляют собой смесь различных форм углерода с характерными размерами от десятков нанометров до нескольких микрон и содержит структурированные углеродные нанотрубки и нановолокна, а также аморфный углерод, графитоподобные частицы и до 5 % от массы примесей металла. Массовая доля структурированного углеродного материала в зависимости от типа и режима работы реактора может изменяться от 5 % до 70 % от общей массы твердой фазы.

Вследствие малого собственного размера частицы УНМ при комнатной температуре и атмосферном давлении начинают "самоорганизовываться", объединяясь и укрупняясь до микроскопических гранул. Процесс образования гранул обусловлен наличием сил Ван-дер-Ваальса, которые действуют между отдельными углеродными наночастицами. Это свойство УНМ препятствует прямому получению материала из отдельных, независимых друг от друга частиц, а в результате понижает эффективность их влияния на характеристики цемента и бетона, поскольку УНМ, полученный из реактора, представляет собой полидисперсный самопроизвольно "сгруппировавшийся" материал, состоящий из укрупненных гранул микронного

размера. В результате может быть существенно снижена удельная поверхность и энергетическая активность вещества УНМ. Поэтому одной из ключевых проблем последующего равномерного распределения вещества УНМ в объеме бетонной смеси в виде отдельных элементарных частиц и достижения наибольшей эффективности в бетоне является дисперсация исходного материала при его очистке на стадиях получения и введения в бетон. В статье представлены результаты исследований с решением этой проблемы путем диспергирования добавки УНМ в воде затворения с использованием ультразвукового диспергатора (суспензия), а также при интенсивном перемешивании УНМ с цементом в скоростном лопастном смесителе или совместным домолом в шаровой мельнице.

Информация о составе УНМ (химическом и вещественном) является интеллектуальной собственностью ИТМО.

В экспериментах использовали твердофазные вещества под порядковыми номерами: №№ 1, 2, 3 и т. д., "УНМ-торф" — полученные из органического сырья; "УНМ-ПАВ" — полученные с введением на стадии очистки УНМ поверхностно-активных веществ (ПАВ) с целью повышения их качества (разделения волокнообразных УНМ); суспензионные вещества №№ 1–5, а также готовое вяжущее — портландцемент, с введенным в его состав УНМ путем совместного домола в лабораторной (шаровой) мельнице. Примененная разновидность УНМ означена в конкретных данных, характеризующих соответствующие эксперименты.

Методики экспериментальных исследований стандартизованных свойств цемента соответствовали положениям ГОСТ 310.0-5 [15]. В качестве углеродной добавки использовали вещество УНМ-1 и УНМ-2, обеспечившее наибольший положительный эффект по результатам предварительной оценки в сравнении с другими (см. далее) УНМ — порошкообразными и суспензионными.

Порошкообразные добавки дозировали на электронных весах типа ВЛК-500 с погрешностью ±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, в соответствии с положениями стандарта, непрерывно перемешивали в течение 5 минут. Количество воды затворения подбирали таким образом, чтобы получить тесто нормальной густоты.

Нормальная густота (водопотребность) цемента.

В таблице 2 приведены данные экспериментального определения $K_{нв}$ цемента, т. е. водоцементного отношения цементного теста нормальной густоты по ГОСТ 310.3 [16], установленной по прибору Вика, из которых следует, что введение в цемент с $K_{нв}$ ~ 0,25–0,28 (водопотреб-

Таблица 1. Характеристики цементов

№ п/п	Завод-изготовитель	Марка цемента	Активность цемента, МПа	Группа эффективности при сравнении	Минералогический состав, %				$K_{нв}$	Сроки схватывания, ч-мин	
					C_3S	C_2A	C_2S	C_4AF		Начало	Конец
1	Красносельскстройматериалы	М500-Д0	49	2	53	2,3	23	15,7	0,25	2 ³⁵	3 ⁵³
2	Кривеццементношифер	М500-Д0	48	2	54	5	21	16	0,26	2 ⁵⁰	4 ¹⁵
3	Кривеццементношифер	М400-Д20	42	3	51	4,5	26	15	0,28	3 ³⁰	5 ¹⁰

Таблица 2. Нормальная густота цемента с добавкой

Вид цемента и водопотребность по таблице 1		Изменение значения $K_{нв}$ в зависимости от вида и количества добавки относительно массы цемента, %								
		Порошкообразная (УНМ-1)			Суспензионная*					
					№ 1			№ 5		
Номер	$K_{нв}$	0,005	0,05	0,1	0,005*	0,05	0,1	0,005	0,05	0,1
1	0,255	0,255	0,255	0,255	0,254	0,251	0,255	0,255	0,258	0,252
2	0,263	0,263	0,264	0,264	0,263	0,265	0,261	0,262	0,264	0,262
3	0,282	0,281	0,283	0,284	0,282	0,285	0,281	0,280	0,282	0,281

* В пересчете на сухое вещество.

Таблица 3. Изменение сроков схватывания

Вид цемента и сроки схватывания, ч-мин, по таблице 1			Вид добавки УНМ (дозировка 0,05 % от МЦ)	Сроки схватывания, час-мин, и их изменение Δ , %			
№ п/п	Начало	Конец		Начало	Δ	Конец	Δ
1	2 ³⁵	3 ⁵³	УНМ-1	2 ²²	-7,3	3 ⁴⁰	-5,1
2	2 ⁵⁰	4 ¹⁵	УНМ-1	2 ⁴⁰	-9,1	4 ⁰⁶	-3,5
3	3 ³⁰	5 ¹⁰	УНМ-1	3 ¹⁵	-7,1	4 ⁵⁸	-3,9
1	2 ³⁵	3 ⁵³	№ 1 (сусп.)	2 ³⁵	0	3 ⁴⁸	-2,1
2	2 ⁵⁰	4 ¹⁵	№ 1 (сусп.)	2 ⁴⁵	-2,9	4 ⁰⁸	-2,4
3	3 ³⁰	5 ¹⁰	№ 1 (сусп.)	3 ²¹	-4,3	5 ⁰⁰	-3,2
1	2 ³⁵	3 ⁵³	УНМ-торф	2 ⁴⁸	+8,4	4 ¹⁵	+9,4
2	2 ⁵⁰	4 ¹⁵	УНМ-торф	2 ⁵⁵	+2,9	4 ²⁷	+16,5
3	3 ³⁰	5 ¹⁰	УНМ-торф	3 ⁵²	+10,5	5 ⁵⁵	+14,5
1	2 ³⁵	3 ⁵³	УНМ-ПАВ	3 ³²	+36,8	5 ²⁸	+40,8
2	2 ⁵⁰	4 ¹⁵	УНМ-ПАВ	3 ⁴⁷	+33,5	5 ³⁹	+32,9
3	3 ³⁰	5 ¹⁰	УНМ-ПАВ	4 ³⁹	+32,9	6 ¹⁸	+21,9

ность, которая наиболее характерна для всех выпускаемых цементными заводами Беларуси видов вяжущего), 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 соответствия условий выполнения конкретных экспериментов.

Сроки схватывания. Изменение сроков схватывания (таблица 3) определили по стандартной методике [16] с помощью прибора Вика на тесте нормальной густоты.

Результаты экспериментов свидетельствуют о некотором сокращении сроков схватывания цементного теста с твердофазным УНМ-1. В целом эта тенденция благоприятна с позиций возможного ускорения гидролизно-гидратационного процесса и связанного с ним коагуляционного структурообразования, так как на этой основе затем развивается процесс формирования кристаллогидратов, определяющий темп роста (кинетику) и уровень прочности цементного камня.

Введение суспензионных УНМ практически не изменило сроков схватывания, а введение УНМ, полученных из органических веществ, и особенно содержащих ПАВ (введенных на стадии очистки УНМ), существенно увеличило сроки схватывания цемента с добавкой в сравнении с чистым вяжущим. Увеличение времени начала схватывания составило до 30 %–40 %, что свидетельствует о "торможении" процессов взаимодействия цемента с водой и может сопровождаться замедлением темпа роста прочности цементного камня. В этой связи следует отметить, что при получении УНМ необходимо подбирать и использовать ПАВ, которые бы соответ-

ствовали цели не только получения очищенных УНМ, но и их функциональному применению в бетоне, например, в качестве добавок-пластификаторов, ускорителей твердения, уплотняющих структуру и др.

Равномерность изменения объема. Определение данного показателя по методике [16], т. е. с пропариванием образцов-лепешек из теста нормальной густоты проверяемого вяжущего, показала, что введение в цемент всех исследуемых разновидностей УНМ в дозировке до 0,1 % по массе не ухудшает его — не вызывает неравномерности изменения объема. В отдельных случаях по центральной части образцов цементного камня на 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 и прочность цементно-песчаного раствора. Активность цемента (приведена на примере ПЦ М400-Д20 и ПЦ М500-ДО ПРУП "Кричевцементношифер") определили по стандартной методике ГОСТ 310.2 [17], т. е. при твердении образцов-балочек (160x40x40 мм) в воде, а также твердевших в нормально-влажностных условиях и при пропаривании образцов-балочек аналогичного состава (вяжущее — 500 г; песок стандартный — 1500 г; водоцементное (общее) отношение В/Ц ~ 0,4) по стандартному режиму: выдержка — 2 ч; подъем температуры до 80 °С–85 °С — 3 ч; изотермическая выдержка — 6 ч; остывание — 3 ч и более, с испытанием образцов на изгиб, а затем их положив на сжатие не позднее чем через 24 ч после изготовления. В случае применения добавки УНМ ее

дозировка составляла 0,05 % от МЦ. Результаты определения растяжения при изгибе и предела прочности на сжатие половинок образцов-балочек, твердевших в воде и нормально-влажностных условиях (возраст 28 сут), а также пропаренных (испытанных через 24 ч после изготовления), приведены в таблице 4. Данные экспериментов с цементно-песчаным раствором стандартного состава (мелкозернистый бетон) свидетельствуют о неоднозначном влиянии различных УНМ на его прочностные свойства. Очевидно, что использование в процессе их получения и обработки (очистки) органических веществ (УНМ-торф, УНМ-ПАВ), наличие которых проявилось в эффекте замедления схватывания (см. таблицу 3) цемента, сопровождается и понижением прочности образцов раствора для всех вариантов твердения (при прочих равных условиях).

Общим положительным эффектом, выраженным в росте до 5 %–20 % прочности на сжатие и до 5 %–15 % — на растяжение при изгибе, характеризуются воздействие твердофазной (УНМ-2) и суспензионной (УНМ № 1) добавок. Следует отметить примерное равенство значений относительного роста прочности образцов с УНМ, твердевших в различных условиях, включая и ускоренные испытания с пропариванием.

В целом данные этих экспериментов позволяют сделать вывод, что введение в цемент малых количеств (в экспериментах в целом — 0,005–1,000; в рассматриваемом — 0,05 % от МЦ) ряда разновидностей УНМ позволяет повысить его активность, что подтверждает установленная закономерность роста прочности образцов мелкозернистого бетона стандартного состава. При этом уровень роста прочности зависит от вещественного состава и особенностей строения УНМ, что требует продолжения и расширения исследований как по совершенствованию технологий получения УНМ, так и по изучению влияния их разновидностей на физико-технические свойства бетона с целью установления причин и закономерностей этой взаимосвязи, а на ее основе — повышения эффективности добавок.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Исследования по этому направлению (по существу — поисковые) выполнены с оценкой прочности це-

ментного камня на сжатие образцов, твердевших в стандартных (нормально-влажностных) условиях, пропаренных и дозревавших в НВУ (до 28 сут) после пропаривания в многоместных (ячейковых) формах по общепринятой методике (метод "ЦНИИПС-2"). Добавки УНМ разных видов вводили в цемент по ранее изложенной методике. Из теста нормальной густоты изготавливали образцы-кубы (20x20x20 мм), которые формовали вручную с помощью штыковой диаметром 3 мм и уплотняли на встряхивающем столике (количество ударов — 25) по ГОСТ 310.4 [18]. Результаты экспериментов (для ПЦ М500-Д0) приведены в виде данных на рис. 1 (зависимость прочности образцов цементного камня от дозировки УНМ) и рис. 2 (тенденция изменения прочности цементного камня при постоянной дозировке УНМ, соответствовавшей 0,05 % от МЦ). Точками показаны фактические средние значения результатов испытаний серий из шести и более образцов с использованием УНМ различных видов.

Несмотря на существенный (а в ряде случаев и взаимоисключающий) разброс значений прочности на сжатие образцов цементного камня, содержащего различные УНМ (относительно прочности чистого цементного камня, принятой за 100 % и полученной "при прочих равных условиях"), можно проследить и определенные закономерности влияния вещества УНМ на его прочность.

В частности, практически для всех разновидностей УНМ наиболее значимое влияние на прочность цементного камня соответствует их дозировке примерно в 0,05 % от МЦ (см. рис. 1). Причина этого явления во взаимосвязи с ростом прочности цементного камня 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 массы вещества УНМ, обеспечивших

Таблица 4. Прочность образцов

№ п/п	Разновидность введенной добавки	Средние значения прочности образцов, МПа, при испытаниях на изгиб (три образца) и сжатие (шесть образцов)					
		Твердение в воде		Твердение в НВУ 28 сут		После тепловой обработки	
		Изгиб	Сжатие	Изгиб	Сжатие	Изгиб	Сжатие
1	Контрольные на ПЦ М500-Д0	7,2	50,4	6,8	46,6	5,3	35,9
2	С твердофазным УНМ-2	7,8	58,8	7,2	49,9	5,7	38,3
3	С суспензионным УНМ-1	7,8	53,6	6,9	47,7	5,5	36,2
4	С твердофазным УНМ-торф	6,5	46,0	6,1	44,9	4,9	33,8
5	С твердофазным УНМ-ПАВ*	5,8	37,8	5,8	35,9	3,8	27,6
1	Контрольные на ПЦ М400-Д20	6,4	42,2	6,3	41,0	4,6	30,5
2	С твердофазным УНМ-2	7,0	49,9	6,7	44,2	5,2	34,0
3	С суспензионным УНМ-1	6,6	43,8	6,3	41,7	4,9	31,0
4	С твердофазным УНМ-торф	6,2	40,0	5,7	38,8	4,3	28,7
5	С твердофазным УНМ-ПАВ*	5,0	32,6	5,0	30,5	3,7	24,1

* Поверхностно активные органические вещества введены на стадии приготовления (очистки) УНМ с целью разделения их волокнообразных разновидностей.

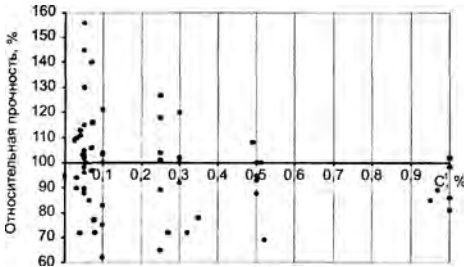


Рис. 1. Тенденция изменения прочности цементного камня в зависимости от дозировки различных УНМ

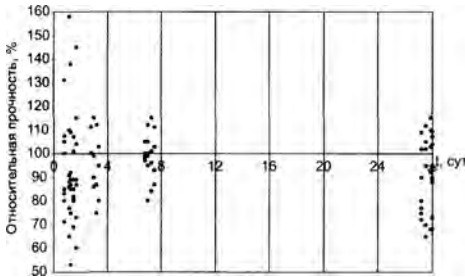


Рис. 2. Тенденция изменения прочности цементного камня с УНМ различных видов (дозировка ~ 0,05 % от МЦ)

рост прочности цементного камня, подтверждена приведенными далее в статье результатами исследований структурно-морфологических изменений в модифицированном ими цементном камне.

Анализ данных о влиянии УНМ в оптимальной дозировке на прочность цементного камня, частично представленных на рис. 2, позволил выявить группу разновидностей из исследованных УНМ, характеризующихся устойчивым положительным эффектом. Совместной исследовательской работой на стадии получения УНМ (ИТМО) и их использования в цементном бетоне установлено, что таким образом обладают твердофазные УНМ, содержащие в своем веществе волокнообразные и трубчатые составляющие [13]. Эти разновидности УНМ обеспечили стабильный рост прочности цементного камня при различных условиях (водные, нормально-влажностные, 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 с добавкой твердофазного УНМ и без нее.

Таблица 5. Данные определения количества ХСВ

№ п/п	Наименование пробы	Количество УНМ, % от МЦ	Количество химически связанной воды, %		Степень гидратации вяжущего, %	
			Фактическое	Прирост	Фактическая	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 с твердофазным УНМ	0,05	18,6	6,9	80,9	6,9
4	Проба № 3 с твердофазным УНМ	0,10	17,9	2,9	77,9	2,9

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 на изменениях в процессах 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 термического анализа) и рентгенографический (рентгеноструктурный) анализ этих же проб.

Определение количества гидратной или химически связанной воды — один из простейших методов для определения степени гидратации вяжущего, которая является количественным отражением глубины развития процесса взаимодействия вяжущего с водой и представляет собой отношение масс его гидратированной части к исходной.

Методика определения количества ХСВ заключалась в прокаливании при температуре 600 °С–650 °С предварительно измельченной и высушенной до постоянной массы при температуре 105 °С навески цементного камня.

Определяли степень гидратации вяжущего по количеству ХСВ (W) по зависимости:

$$\alpha = \frac{W}{W_0} \quad (1)$$

где W_0 — количество воды, которое может быть связано при полной гидратации вяжущего; принимается равным $W_0 \sim 0,227$ (приблизительно 23 % от массы вяжущего).

Результаты проведенных экспериментов, представленные в таблице 5, подтверждают наличие воздействия вещества УНМ на реакции гидратации цемента, отраженное в росте количества ХСВ и повышении 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 5 получены как средние значения испытаний различных частей проб при двух — трех определениях количества ХСВ в каждой ее части. При этом данные отдельных определений отличались от среднего значения не более чем на 2,2 %–4,5 %, что свидетельствует о высокой степени их достоверности.

Данные дериватографического анализа. Исследования цементного камня, не содержащего (контрольный) и содержащего УНМ в дозировке 0 %–0,1 %, осуществили с помощью лабораторного прибора

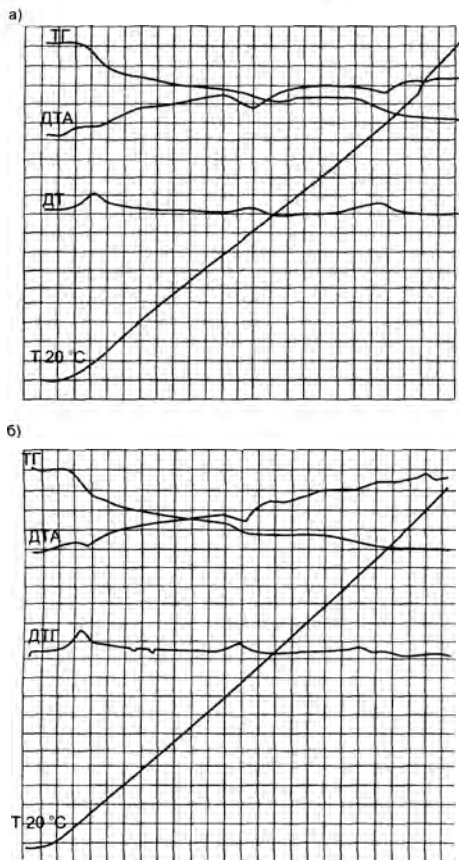


Рис. 3. Дериватограмма пробы "чистого" цементного камня (а — контрольная) и цементного камня, содержащего 0,05 % УНМ от массы цемента (б)

дериватографа (Q-1500Д) путем прокаливания проб в диапазоне температур 0 °С–1000 °С.

Метод дериватографии был использован для оценки возможного влияния добавки УНМ на развитие реакций гидратации цемента. Полученные дериватограммы (рис. 3) температурного разложения проб (приведены частично) цементного камня без (а) и с наличием (б) вещества УНМ (0,05 % от МЦ) свидетельствуют об их подобию вплоть до температуры примерно в 600 °С. 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, так как температурная зона разложения основной части гидрокристаллов (выделения химически связанной в них воды) приходится примерно на $t \geq 600$ °С.

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 сравне-

нии с чистым цементным камнем. Однако этого объяснения недостаточно с учетом изменений графика ДТА в диапазоне температур выше 600 °С, так как именно при такой температуре разлагаются гидрокристаллы силиката 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, так как температурное разложение отдельных разновидностей графита соответствует диапазону значений температур 670 °С–830 °С — для сажи; 900 °С и более — для чистого графита [14]. С учетом этого обстоятельства выполнены исследования, в виде рентгенографического (рентгеноструктурного) анализа идентичных проб, результаты которого представлены в следующем разделе.

Данные рентгенографического анализа. Рентгенографический анализ фазового состава цементного теста образцов был проведен (рис. 4) на пробах с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 при $\text{CuK}\alpha$ -излучении, напряжении на трубке 30 кВ, токе 15 мА.

Результаты рентгенографического анализа проб показывают, 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 МЦ. Например, дополнительная информация об увеличении степени гидратации цемента может служить установленный рост количества гидроксидов 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.

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. По мнению авторов, это явление имеет следующие причины.

Во-первых, вещество УНМ содержит значительное количество элементарных составляющих в виде трубок, коротких волокон, спиралей, обладающих значительным зарядом поверхности, который сконцентрирован (сосредоточен) в малых, по существу, нанобъемах, так как поперечные размеры нанотрубок и нановолокон могут быть менее 1×10^{-9} м (1 нм или 10 Å). При этом их характеризует проявление наибольшего количества энергии у окончаний (вершин) этих элементов, мест искривлений (отклонений от правильных геометрических размеров) и других "дефектов" их структуры [14]. Введение в реагирующую систему "це-

мент — вода” ультрадисперсного, обладающего значительным энергетическим потенциалом вещества УНМ может способствовать как ускоренному взаимодействию молекул воды с ионами клинкерных минералов, развивая процесс гидролиза (растворения) последних, так и процессу гидратации и формирования кристаллогидратных новообразований. В последнем случае эффект ускорения “провоцируют” собственно частицы УНМ, являясь физической подложкой или центром кристаллизации, понижаящим энергетический порог работы, которую необходимо затратить реагирующей системе на образование отдельных кристаллогидратов и последующее формирование их множества в виде спонтанно организующейся структуры [9, 19]. Вследствие высокой дисперсности УНМ эффект добавок — готовых центров кристаллизации проявляется при малых дозировках, с оптимумом, в проводимых авторами экспериментах соответствовавшим ~0,05 % от МЦ, что свидетельствует о перспективности их применения в технологии бетона.

Во-вторых, однослойные трубки из УНМ, сформировавшиеся в волокнообразные частицы, характеризующиеся значительной длиной (до 1000 нм; 1000 Å и более) [14], что является базисом для проявления эффекта наномармирования кристаллогидратной структуры новообразованного 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 (1–5 нм; 10–50 Å) их длина многократно превышает размеры кристаллогидратов клинкерных минералов (примерно 80–250 Å). Следствием является “защемление” волокнообразных УНМ среди множества спонтанно формирующихся кристаллогидратов в новообразовании реагирующего с водой цемента. Такое предположение не противоречит широко известным данным о размерах сечений пор новообразований (геля) цементного камня, соответствующих 1,5–6,0 нм (15–60 Å) [20, 21]. 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 предела прочности на сжатие.

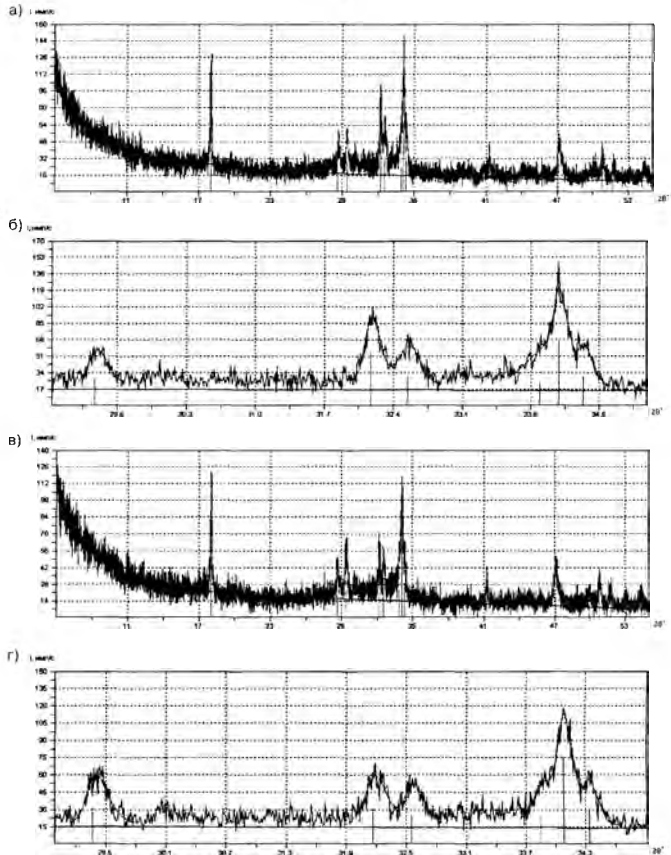


Рис. 4. Дифрактограммы образца без УНМ (а, б — контрольные) и образца с УНМ (в, г — 0,05 % от МЦ)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установленный рост активности цемента и прочности цементного камня традиционного уровня (в экспериментах до 70–80 МПа) с рядом веществ УНМ позволяет сделать вывод о целесообразности проведения соответствующих исследований для высокопрочного цементного камня и бетона (прочностью на сжатие более 100 МПа). Особую значимость в этой связи имеет аспект применения ультрадисперсноволокнообразных УНМ, так как неразрешенной проблемой в технологии современных высокопрочных бетонов является их хрупкость (низкая деформативность) и предрасположенность к практически мгновенному разрушению при предельных нагрузках. По существу, дальнейшее повышение прочности конструктивных бетонов на сжатие нецелесообразно, так как не реализуется из-за отстающего при этом роста его прочности на растяжение и, соответственно, способности воспринимать поперечные деформации от нагрузок при сжатии. Решение этой проблемы в процессе

выполняемых экспериментов за счет применения волоконобразных УНМ являлось бы существенным вкладом нанотехнологий в совершенствование перспективных строительных материалов.

2. Реализация армирующего эффекта волоконобразным УНМ на уровне наноструктур может обеспечить решение еще одной сложнейшей задачи: повышение теплозащитной функции поризованных (ячеистых) строительных материалов путем максимального снижения их средней плотности при одновременном обеспечении требуемого уровня прочности.
3. Необходимо отметить, что с развитием исследовательского круга возможных направлений использования УНМ и требующих решения задач постоянно расширяется. В частности, выполняются эксперименты по установлению влияния УНМ на реологические (технологические) характеристики бетонных смесей и эксплуатационные свойства бетонов плотной и по-

ризованной структур; по оценке возможного усиления ими эффективности химических добавок различного функционального назначения в бетонах и по ряду других направлений, информация о результатах которых будет представлена к опубликованию после скрупулезной экспериментальной проверки. Последнее чрезвычайно важно для поисковых исследований и особенно с учетом публикационной активности по проблеме нанотехнологий с повышенной долей эйфористичности при недостаточности или полном отсутствии к тому оснований. Опыт выполнения исследований, результаты которых частично приведены в настоящей статье, показывает, что только кропотливым исследовательским трудом разработчиков веществ УНМ и исследователей по направлениям их применения возможно получить устойчивый, реальный и реализуемый на практике положительный результат.

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 Междунар. конф. "Деформация и разрушение материалов", Москва, 13–16 ноября 2006, тез. докл. — М., 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, № 8, 2006. — 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, № 8, 2006. — 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. — 2002. — № 7.
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. 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.
14. Елецкий, А. В. Углеродные нанотрубки / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. Том 167. — 1997. — № 9. — С. 945–972.
15. Цементы. Методы испытаний: ГОСТ 310.0–5–76(88).
16. Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема: ГОСТ 310.3–76(88). — Введ. 01.01.1978.
17. Цементы. Методы определения тонкости помола: ГОСТ 310.2–76(88). — Введ. 01.01.1978.
18. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии: ГОСТ 310.4–76(88). — Введ. 01.07.1983.
19. Ахвердов, И. Н. Основы физики бетона / И. Н. Ахвердов. — М.: Стройиздат, 1981. — С. 182–190.
20. 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.
21. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор. — Пер. с англ. — М.: Мир, 1996. — С. 294–395.

Статья поступила в редакцию 09.12.2009.