

УДК 621.762;691.002(032)

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

**Владимир Дмитриевич ЯКИМОВИЧ**, кандидат технических наук, доцент, заведующий НИИЛ бетонов  
и строительных материалов  
Белорусского национального технического университета

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

## ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНА ПРОЧНОСТЬЮ 100-150 МПа С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

### FEATURES OF THE TECHNOLOGY OF CONCRETE STRENGTH OF 100-150 MPa WITH CARBON NANOMATERIALS

*В статье изложены результаты исследований технологии высокопрочного бетона с применением отечественных углеродных наноматериалов и их влияние на кинетику твердения и прочностные свойства цементного камня и бетона.*

*The paper presents the results of research of the technology using high-strength concrete domestic carbon nanomaterials and their effects on the kinetics of hardening and strength properties of cement and concrete.*

#### ВВЕДЕНИЕ

Технология бетонов прочностью более 100 МПа характеризуется рядом отличий от бетонов меньшей прочности, которые в основном связаны со специфической составов высокопрочных бетонов, повышенными требованиями к качеству составляющих бетона (вяжущего, мелкого и крупного заполнителей), а также дополнительных ингредиентов в виде высококачественных пластифицирующих добавок, активных (микркремнезем) и неактивных (каменная мука) минеральных добавок [1–7]. У каждого из дополнительных ингредиентов собственная функция в становлении и формировании структуры цементного камня из бетона в целом. Их рациональным сочетанием обеспечиваются повышенные плотность и прочность затвердевшего цементного камня, высокое качество сцепления его с поверхностью зерен заполнителей, а в результате — формирование микро- и макро-структуры бетона с минимальным количеством дефектов, то есть разнообразных (по размерам сечений, длине, конфигурации и т. д.) пор. Высокая плотность цементного камня и бетона в целом обеспечивает материалу непроницаемость для агрессивных реагентов (как по отношению собственно к бетону, так и по отношению к арматуре), а на этой основе — долговечность строительных конструкций.

Эти несколько упрощенно изложенные факторы предопределяют роль, значимость и перспективность использования высокопрочных особо плотных бетонов наряду с основным их достоинством — повышением несущей способности работающих на сжатие строительных конструкций (колонны, опоры и другие несущие элементы зданий и сооружений). Вместе с тем особенностью (опасной с позиций обеспечения надежности несущих строительных конструкций при эксплуатации) высокопрочных бетонов (фактически при  $f_c \geq 70$ –80 МПа) является их возрастающая хрупкость. Она проявляется в снижении пластических деформаций в бетоне под нагрузкой. В результате высокопрочный бетон при предельных

нагрузках разрушается практически мгновенно, что представляет серьезную угрозу безопасной эксплуатации зданий (сооружений) в чрезвычайных ситуациях (при превышении расчетных нагрузок, появлении непредусмотренного расчетом эксцентриситета в сжатых элементах (колонны, опоры и т. д.), пожарах и др.).

Поэтому одной из важнейших задач развития и совершенствования технологии высокопрочного бетона наряду с обеспечением прочности на сжатие является повышение его деформативности и прочности на растяжение. В этой связи введение в высокопрочный бетон (точнее, в цементный камень, как в составляющую бетона) волокнообразных углеродных наноматериалов (УНМ) может способствовать росту его прочности на растяжение за счет эффекта наноармирования формирующейся в процессе реакций цемента с водой кристаллогидратной структуры цементного камня и тем самым в какой-то мере позволит решить проблему повышения его деформативности, что было выявлено в исследованиях [8–10], относящихся к тяжелому бетону прочностью 60–80 МПа.

#### ОБЩАЯ МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНОГО БЕТОНА

**Общая методика** исследований, результаты которых приведены в статье, на начальном этапе включала разработку условий получения и оценку физико-технических свойств цементного камня прочностью более 100 МПа, а также его структурных и морфологических особенностей при введении в состав углеродных наноматериалов.

На этом основании изготавливали и исследовали прочностные свойства образцов бетона (мелкозернистого и с крупным заполнителем) с наращиванием прочности материала на сжатие от 70 МПа до 100–150 МПа. Технология такого метода на настоящий момент не разработана не только в Беларуси. Фактом является положение, при котором нормируется (ведущие страны ЕС и мира) прочность бетона до 115 МПа. Более значитель-

ные прочности — это, по существу, ноу-хау строительных фирм при известных общих технологических подходах к решению данной проблемы.

В этой связи с использованием известных технологических решений японской школы ученых [2] были разработаны составы бетона на отечественных материалах (кроме микрокремнезема, производство которого отсутствует в Беларуси), соотношение которых приведено в тексте статьи. По разработанным составам экспериментально оценили уровень прочности бетона в проектном возрасте, уточняя роль и влияние на ее значение компонентов бетона, а также условий твердения образцов. На основании накопленных данных были откорректированы рекомендуемые номинальные составы бетона (приведены в статье), обеспечивающие (при указанных условиях) прочность на уровне более 100, 120 и 140 МПа. Особенности методик выполнения отдельных экспериментов приведены в соответствующих разделах статьи.

**Материалы для бетона.** Вяжущее. Портландцементы отечественных заводов марки ПЦ 500-Д0 по ГОСТ 10178, соответствующие классам: СЕМ I 42,5 R (ОАО "Красносельскстройматериалы") и СЕМ I 42,5 N (ПРУП "Кричевцементношифер") по СТБ EN 197-1, активностью 50 и 49 МПа при  $K_{нр}$ , равном 0,26 и 0,28 соответственно.

Песок природный (мытый) по ГОСТ 8736 с модулем крупности  $M_k \sim 2,8-3,0$ , насыпной плотностью  $\rho_0 \sim 1560$  кг/м<sup>3</sup>, с плотностью зерен  $\rho_3 \sim 2650$  кг/м<sup>3</sup>, стандартного зернового состава и отсеянный — смесь фракций крупностью до 1,25 мм.

Щебень гранитный (Микашевичи) по ГОСТ 8736 фракций 5–10 и 5–20 мм прочностью (по дробимости) более 110 МПа, насыпной плотностью  $\rho_0$  1380 и 1410 кг/м<sup>3</sup>, плотностью зерен  $\rho_3^0 \sim 2700$  кг/м<sup>3</sup>.

Щебень гранитный кубовидный по СТБ 1311 фракций 2–4; 4–6 и 6–12 мм прочностью (по дробимости) более 110 МПа, насыпной плотностью  $\rho_0 \sim 1360-1420$  кг/м<sup>3</sup> соответственно, плотностью зерен  $\rho_3^0 \sim 2700$  кг/м<sup>3</sup>.

Гранитный отсев (РУПП "Гранит") насыпной плотностью  $\rho_0 \sim 1550$  кг/м<sup>3</sup>, плотностью измельченной горной породы около 2740 кг/м<sup>3</sup>; применен для получения помолом в шаровой мельнице каменной муки, как компонента состава высокопрочного бетона (см. далее).

Микрокремнезем — в соответствии с требованиями СТБ EN 197-1 с содержанием аморфного диоксида кремния не менее 85 % по массе; потери при прокаливании — не более 4 %; удельная поверхность (по методу БЭТ)  $\sim 15$  м<sup>2</sup>/г (при использовании приборов типа ПСХ —  $\sim 3$  м<sup>2</sup>/г или  $\sim 30$  000 см<sup>2</sup>/г). Его роль в формировании структуры и свойств бетона связана с реакционной способностью аморфного SiO<sub>2</sub> и дисперсностью (средний размер частиц составляет около 0,1 микрон), то есть со значительной удельной поверхностью зерен, что обуславливает высокие пуццоланические свойства. Кремнезем в таком виде легко вступает в реакцию с гидроокисью кальция, высвобождая в процессе гидратации цемента, повышая тем самым количество гидратированных силикатов типа силиката кальция CSH разной основности в результате реакции:  $SiO_2 + nCa(OH)_2 + mH_2O \rightarrow xCaO \cdot SiO_2 \cdot pH_2O$ .

Известно [11–14], что прочность зоны контакта (переходной зоны) между цементным камнем и заполнителем меньше прочности самого цементного камня. Зона контакта характеризуется большей пори-

стостью, образующейся вследствие большего количества свободной воды около зерен заполнителя и меньшей плотностью упаковки частиц цемента, а затем — и продуктов его гидратации у их поверхности, чем в объеме цементного теста (камня). В этом пространстве скапливается большее количество порландита и формируются крупные кристаллы Ca(OH)<sub>2</sub>, ориентированные параллельно поверхности заполнителя (и арматуры в железобетоне). Кристаллы порландита обладают меньшей прочностью, чем гидратированные силикаты кальция CSH, и (с учетом большей пористости) контактная переходная зона является слабым местом в тяжелом бетоне. Добавка в бетон микрокремнезема приводит к уплотнению структуры в целом и особенно контактной переходной зоны за счет реакции с Ca(OH)<sub>2</sub>. В результате снижается ее пористость, возрастает качество (силы) сцепления цементного камня с заполнителем (и арматурой в железобетоне). Пуццоланические реакции, как фактор химического воздействия, вызывают дальнейшее повышение плотности и прочности бетона.

Кроме изложенного, следует учитывать их развитие по ходу гидролизно-гидратационного взаимодействия цемента с водой. Очевидно, что появление щелочи Ca(OH)<sub>2</sub> в жидкости с первых минут их контакта [10] вызовет развитие реакции с кремнеземом, что, в свою очередь, будет способствовать повышению скорости гидролиза и гидратации трех- и двухкальциевого силиката клинкерной части цемента.

Одновременно тонкодисперсные частицы микрокремнезема могут служить центрами кристаллизации, вокруг которых с меньшими затратами энергии, а значит, и в более высоком темпе, формируются кристаллогидратные новообразования — продукты взаимодействия клинкерных минералов цемента с водой. Являясь своеобразной подложкой, мельчайшие частицы микрокремнезема катализируют процесс формирования кристаллогидратной структуры в твердеющем цементном камне, что отражается в росте темпа набора прочности бетоном. Все это в совокупности и определяет роль микрокремнезема в формировании более плотной и прочной структуры цементного камня и бетона в целом и необходимость его использования для получения бетона повышенной прочности.

Каменная мука — структурирующий компонент цементного теста (а в затвердевшем бетоне — цементного камня), который вводится в состав высокопрочного бетона в виде тонкоизмельченного порошкообразного материала из прочных горных пород, в частности молотого базальта, исходная прочность которого достигает 500 МПа (редко — более).

Роль данного компонента в высокопрочном бетоне неоднозначна. С одной стороны, он инертен и не вступает в реакции химического взаимодействия с продуктами гидратации клинкерных минералов, а с другой — обеспечивает повышение качественных характеристик бетона. В частности, тонкодисперсные зерна измельченной гранитоидной породы могут служить центрами кристаллизации или физической подложкой для формирования гидрокристаллических новообразований — продуктов взаимодействия цемента с водой [15–17] по аналогии с таковыми в виде частиц микрокремнезема. Кроме этого, адсорбируя часть воды затворения и будучи равномерно распре-

деленными в объеме цементного теста (и бетона), они стабилизируют его структуру, что особенно важно для литых и высокопластичных бетонных смесей. Удерживаемая ими вода в дальнейшем перераспределяется и уходит на реакции гидратации цемента, поддерживая их развитие во времени и снижая отрицательный эффект от аутогенной усадки цементного камня [16]. Это особенно важно для высокопрочного бетона, характеризующегося низким водоцементным отношением и недостатком воды для развития гидратационного процесса во времени.

С учетом отсутствия в Беларуси базальтовых и иных высокопрочных горных пород в настоящих исследованиях использовали в качестве каменной муки молотый гранитный отсев РУПП "Гранит". Степень его измельчения принята равной  $S_{уд} \sim 0,3 \text{ м}^2/\text{г}$  (по прибору типа ПСХ), то есть соответствует тонине стандартных цементов. Эта каменная мука характеризуется плотностью  $\rho_{км} \sim 2740 \text{ кг/м}^3$ , насыпной плотностью  $\rho_{км}^0 \sim 1100 \text{ кг/м}^3$ , водопотребностью — коэффициентом нормальной густоты:  $K_{км} \sim 0,22-0,24$ .

**Химические добавки.** Бетоны прочностью до 100 МПа могут быть получены с использованием пластифицирующих добавок первой группы по СТБ 1112 или суперпластификаторов (например, С-3; СП-1; "Стахемент F" и др.), производимых на феноло-формальдегидных и иных смолах, обеспечивающих водоредуцирующий эффект до 15 %–25 % по коэффициенту нормальной густоты цемента.

Для обеспечения прочности бетона в проектном возрасте  $f_{с28} \geq 100 \text{ МПа}$  необходимы добавки-пластификаторы с большим водоредуцирующим эффектом, получившие название гиперпластификаторов и производимые на основе поликарбоксилатных смол. По существу, появление этих веществ в качестве добавок в цементные бетоны обеспечило возможность повышения его прочности более 100 МПа, получение самоуплотняющихся и высокоэффективных бетонов особо плотной структуры, непроницаемости, эксплуатационной надежности и, как ожидается, долговечности. В качестве пластификаторов исследованы две разновидности добавок: *добавка-гиперпластификатор "Стахемент 2000"* (концентрация (35,0±0,5) %;  $\rho_{20} \sim (1170 \pm 30) \text{ кг/м}^3$ ; pH ~ (8,0±1,5);  $m_{cl-} < 0,1 \%$ ); *добавка-гиперпластификатор Sika ViscoCrete* (концентрация 39 %–41 %;

$\rho_{20} \sim 1110 \text{ кг/м}^3$ ; pH ~ 6,9;  $m_{cl-} < 0,1 \%$ ). В статье в основном приведены данные, полученные с использованием добавки "Стахемент 2000".

**Углеродные наноматериалы.** В исследованиях использованы отечественные вещества УНМ содержащие (по данным производителя) структурированные углеродные нанотрубки и нановолокна, а также аморфный углерод, графитоподобные частицы и до 5 % от массы — примеси металла.

На основании выполненных в БНТУ исследований [8, 9] были выявлены эффективные (с позиций роста прочности цементного камня и бетона) разновидности УНМ, которые использовались в проводимых исследованиях. Проблему введения малых количеств порошкообразных УНМ (дозировки — 0,005 %–0,050 % от массы цемента) решали предварительным интенсивным перемешиванием с цементом или микрокремнеземом (для исследований цементного камня) и песком (мелкозернистый и бетон с крупным заполнителем). В последних случаях поверхность материалов, содержащих SiO<sub>2</sub>, служила донором для фиксации частиц вещества УНМ (положительный заряд) и равномерного распределения их в объеме цементного камня и бетона.

### ЦЕМЕНТНЫЙ КАМЕНЬ: ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

В табл. 1 и на рис. 1, 2 приведены экспериментальные данные о кинетике роста прочности цементного камня без введения (контрольные) дополнительных веществ (добавки-пластификатора, микрокремнезема; каменной муки (молотый гранитный отсев)) и УНМ, а также при введении их в цементное тесто на стадии приготовления с целью оценки влияния на прочностные свойства цементного камня. Во всех случаях образцы размерами 20x20x20 мм изготавливали из цементного теста с консистенцией, примерно соответствующей тесту нормальной густоты контрольного замеса, уплотнением на встряхивающем столике (25 раз); условия твердения образцов до момента испытаний — водные.

Выполнение этих экспериментов было необходимо как предварительная фаза исследований высокопрочных бетонов, показатели прочности которых не-

Табл. 1. Рост прочности цементного камня (цемент ОАО "Красносельскстройматериалы")

Номер состава	Диаметр расплыва теста, мм	В/Ц теста, доли ед.	3 сутки		7 сутки		14 сутки		28 сутки	
			$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$f_{сm'}$ , МПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$f_{сm'}$ , МПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$f_{сm'}$ , МПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$f_{сm'}$ , МПа
1. Контрольный	132	0,29	2,19	<b>55,0</b>	2,19	<b>62,5</b>	2,20	<b>72,8</b>	2,21	<b>101,8</b>
2. Ц + 1,0 % "Ст2000" <sup>1</sup>	138	0,20	2,33	<b>98,5</b>	2,33	<b>99,1</b>	2,34	<b>102,5</b>	2,35	<b>121,7</b>
3. Ц + 1,0 % "Ст2000" + 10 % МК	112	0,21	2,30	<b>90,2</b>	2,31	<b>92,8</b>	2,31	<b>98,3</b>	2,32	<b>119,0</b>
4. Ц + 1,0 % "Ст2000" + 10% МК <sup>2</sup> + 10 % отсева <sup>4</sup>	109	0,24 0,22 <sup>3</sup>	2,27	<b>89,4</b>	2,29	<b>94,0</b>	2,29	<b>100,4</b>	2,30	<b>116,8</b>
5. Ц + 3,0 % "Ст2000"	172	0,20	2,30	<b>55,5</b>	2,31	<b>66,7</b>	2,31	<b>71,9</b>	2,31	<b>75,8</b>
6. Ц + 3,0 % "Ст2000" + 30 % МК	114	0,23 0,18 <sup>3</sup>	2,24	<b>74,2</b>	2,26	<b>88,3</b>	2,26	<b>95,1</b>	2,27	<b>107,0</b>
7. Ц + 3,0 % "Ст2000" + 30 % МК + 30 % отсева	116	0,29 0,22 <sup>3</sup>	2,26	<b>75,3</b>	2,27	<b>90,4</b>	2,27	<b>101,3</b>	2,27	<b>124,4</b>

<sup>1</sup> Добавка "Стахемент 2000".  
<sup>2</sup> Микрокремнезем.  
<sup>3</sup> Отношение В/(Ц + МК).  
<sup>4</sup> Гранитный отсев.

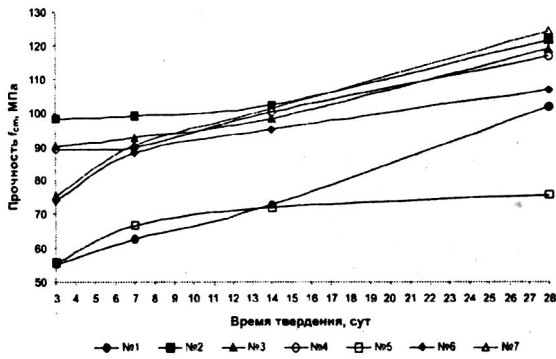


Рис. 1. Тенденция изменения прочности цементного камня (цемент ОАО "Красносельскстройматериалы")

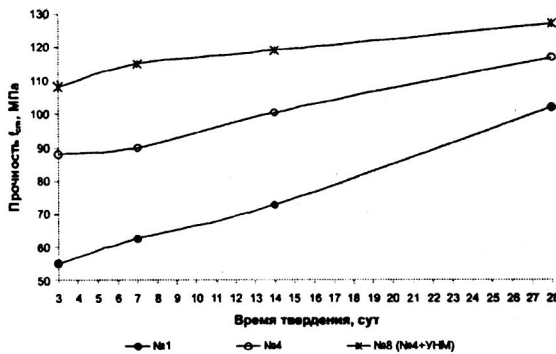


Рис. 2. Тенденция влияния УНМ на прочность цементного камня (цемент ОАО "Красносельскстройматериалы")

посредственно связаны и предопределяются прочностью цементного камня, как одним из важнейших факторов. Анализ полученных данных свидетельствует о достаточности для получения цементного камня прочностью более 100 МПа примененных разновидностей отечественных цементов, при условии введения в твердеющую систему "цемент — вода" минимально необходимых количеств дополнительных ингредиентов: пластификатора (1 % раствора или ~0,3 % по сухому веществу), микрокремнезема (МК ~ 10 %), стабилизатора (молотый гранитный отсев ~10 %) от массы вяжущего.

Из образцов цементного камня, содержащих углеродные наноматериалы (см. рис. 2, состав № 8), а также без УНМ (состав № 4), были отобраны пробы для оценки возможных изменений в морфологии образующихся продуктов реакций цемента с водой в присутствии УНМ с помощью термического разложения (детермического анализа) и рентгенофазового анализа.

**Результаты дериватографического анализа.** Структурно-фазовые изменения в затвердевшем цементном камне исследованы в сравнительном варианте: пробы на чистом цементе (МЦ 500-Д0) сопоставляли с пробами, содержащими УНМ, с помощью лабораторного прибора-дериватографа (Q-1500Д).

Данные температурного разложения проб цементного камня прочностью более 100 МПа без и с наличием вещества УНМ, полученные в виде дериватограмм, не имеют принципиального отличия от такового для цементного камня прочностью 70–90 МПа [9], что свидетельствует об общности гидролизно-гидратационных процессов и образующихся продуктов гидратации цемента в обоих случаях.

Приведенные на рис. 3, 4 дериватограммы различаются в области температур более чем на 600 °С–650 °С. Так, на дериватограмме чистого цемента график ДТА отражает эндокринный эффект, то есть явно выраженный понижение температуры за счет испарения химически связанной гидрокристаллами воды. В сравниваемых пробах с УНМ имеет место волнообразный характер графика ДТА, что свидетельствует о наличии как эндокринных, так и экзотермических эффектов в температурной области от 600 °С до 1000 °С. Повторно полученный на различных пробах и в разное время описываемый эффект [9] позволяет считать, что экзотермические проявления связаны с веществами, входящими в используемые УНМ. В частности, температура разложения присутствующих в использованном веществе УНМ разновидностей сажи составляет 670 °С–830 °С, а чистого графита — более 900 °С [18].

Оценивая роль углеродного наноматериала в формировании и становлении структуры цементного камня, можно предположить, что частицы УНМ, характеризующиеся наноразмерами и чрезвычайно высоким энергетическим потенциалом, образуют физическую подложку в виде квазизародыша гидрокристаллов клинкерных минералов цемента, что понижает уровень затрачиваемой работы на их формирование из водного раствора в твердеющем цементном камне. Это создает необходимые условия для ускоренного образования как собственно кристаллогидратов, так и образуемой ими пространственной структуры в объеме сольватной оболоч-

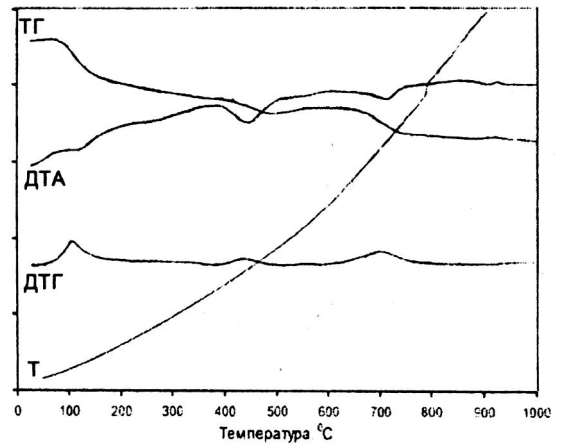


Рис. 3. Дериватограмма пробы чистого цементного камня (контрольная)

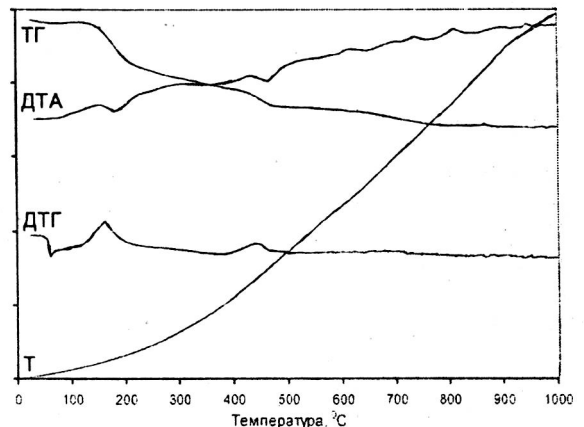


Рис. 4. Дериватограмма пробы цементного камня, содержащего УНМ

ки цементных частиц. В результате формируется структура с большим количеством новообразований в единице объема, что сопровождается ростом ее плотности (числом и площадью контактов между гидрокристаллами), а на этой основе растет прочность цементного камня. Большое значение, по мнению авторов, имеет возможность встраивания волокон УНМ в межкристаллогидратных пространствах (порах) геля (точнее — в порах кристаллогидратных новообразований), учитывая, что поперечные сечения таких волокон (трубок) могут иметь размеры 10–50 Å. А это меньше зафиксированных размеров сечений пор геля (новообразований) — 15–60 Å [19–22]. При повышении температуры сверх критического вещества, содержащиеся в УНМ и введенные в цементный камень, могут окисляться (выгорать), что и отражает экзотермические проявления на дериватограмме в зоне температур свыше 600 °С–650 °С.

Результаты рентгенофазового анализа, полученные на пробах чистого цементного камня (ПЦ 500-Д0, ОАО "Красносельскстройматериалы") и содержащего УНМ, полученные из образцов прочностью 110–130 МПа, оказались практически идентичными по фазовому составу (данные о котором приведены в [9]) образцам прочностью 70–80 МПа. При этом из дифрактограмм, полученных в обоих случаях на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 при  $\text{CuK}\alpha$ -излучении, напряжении на трубке 30 кВ и токе 15 мА, следует, во-первых, что в результате развития процесса взаимодействия цемента с водой интенсивность отражений клинкерных минералов к 28-суточному возрасту закономерно уменьшилась (в сравнении с более ранними периодами) и в большей степени — для проб с УНМ. А во-вторых, установлено, что в образцах проб цементного камня с добавкой УНМ кристаллические новообразования представлены теми же кристаллогидратами, что и в образцах без УНМ. В целом характеристические дифрактограммы чистого цементного камня и содержащего УНМ не отличаются между собой, что свидетельствует об отсутствии дополнительно образующихся соединений под влиянием УНМ.

На основании результатов исследований проб цементного камня в совокупности можно сделать вывод о том, что изменения в зоне температур выше 600 °С вызывают компоненты УНМ при их окислении. Следовательно, влияние вещества УНМ на твердеющий цемент базируется на физических явлениях, которые способствуют росту прочности цементного камня на разных стадиях его твердения (см. рис. 2). Можно сделать вывод, что вещество УНМ, с одной стороны, катализирует гидратационный процесс и становление кристаллогидратной структуры цементного камня в качестве центров кристаллизации (вершины, изломы трубок, характеризующиеся высоким точечным энергетическим потенциалом), а с другой — благодаря усилению кристаллогидратной структуры новообразований за счет встраивания (защемления) волокон УНМ в ней, включая размещение этих волокон в объемах пор между спонтанно формирующейся системой из гидрокристаллов новообразований. Влияние УНМ первого рода в итоге способствует повышению темпа роста прочности во времени, а второго — ее общего уровня за счет наноармирования и усиления способности структуры новообразований и цементного камня (бетона) в целом сопротивляться

разрушающей нагрузке. Подтверждением последнего являются результаты испытаний мелкозернистого бетона на прочность: сжатие, изгиб, осевое растяжение и срез (раскалыванием) на образцах-аналогах.

### ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

Исследовали влияние УНМ на прочностные свойства мелкозернистого бетона стандартизированного состава № 1: Ц:П = 1:3, при содержании цемента Ц = 500 кг, добавки SicaViscoCrete — 0,3 % от массы цемента. В/Ц ~ 0,36 на портландцементе ПЦ 500-Д0 (ОАО "Кричевцементношифер"), а также для состава № 2 при дозировке пластификатора 1,0 %, микрокремнезема 10,0 % и каменной муки 10,0 %, при В/(Ц + МК) ~ 0,24.

Методика изготовления образцов цементно-песчаного (мелкозернистого) бетона включала дополнительную операцию по введению в состав УНМ путем интенсивного перемешивания с песком (дрель-насадка) в течение 3 мин. Затворенную водой смесь укладывали в формы и уплотняли вибрированием ( $A \sim 0,5$  мм;  $f \sim 50$  Гц) 3 мин на виброплощадке; образцы (40x40x160 мм) либо подвергали тепловой обработке (выдержка 2–3 ч; подъем температуры до 40 °С–50 °С за 2–3 ч; остывание в камере 15–16 °С) и испытаниям в возрасте 1 сут, либо они твердели в камере с нормально-влажностными условиями (температура (20±3) °С и относительная влажность воздуха (95±5) %) до возраста 28 сут.

В табл. 2 приведены данные (средние по четырем наибольшим из шести результатов) о прочностных характеристиках мелкозернистого бетона без и содержащего УНМ, определенных на образцах после низкотемпературного и кратковременного нагрева (термическая обработка — ТО) и твердения в стандартизированных нормально-влажностных условиях (НВУ). Прочность на растяжение при изгибе и на сжатие определяли по методике ГОСТ 310.0-5; прочность на осевое растяжение ( $f_{ctm}$ ) — по методике И. Н. Ахвердова — С. М. Ицковича [23] и по ее значениям рассчитывали прочность бетона на срез.

Результаты экспериментов, кроме общего положительного влияния УНМ (дозировка 0,05 % от МЦ по массе введенного вещества) на прочностные характеристики мелкозернистого бетона (как прочностью на сжатие 70–80 МПа, так и 100–120 МПа), показывают более значительный рост прочности на растяжение, чем на сжатие.

При этом заметно выше прирост прочности на осевое растяжение (имитируемое раскалыванием образцов) в сравнении с изгибом. Очевидно, это связано с особенностями работы сечения испытываемых образцов. При изгибе эффект армирования кристаллогидратных новообразований волокнами УНМ реализуется в меньшей степени, чем при осевом растяжении из-за несоизмеримости возникающей в растянутой зоне образца при предельной нагрузке магистральной трещины и длин волокон УНМ — они намного меньше, поэтому эффект незначителен (соизмерим с приростом прочности на сжатие). В случае осевого растяжения усилию, возникающему и направленному перпендикулярно к плоскости сжатия ножами образца, одновременно противостоит все его сечение и эффект наноар-

Табл. 2. Прочностные характеристики мелкозернистого бетона

Наличие в составе УНМ	Условия твердения	Прочность							
		на сжатие		на растяжение при изгибе		на растяжение при раскалывании		на срез <sup>3</sup>	
		МПа	$\Delta^2$ , %	МПа	$\Delta$ , %	МПа	$\Delta$ , %	МПа	$\Delta$ , %
I. Для состава бетона № 1									
Контрольные <sup>1</sup>	ТО	38	—	4,2	—	3,51	—	5,5	—
Контрольные	НВУ	74	—	7,5	—	6,82	—	10,7	—
УНМ	ТО	43	14	4,2	16	4,3	22	6,8	23
УНМ	НВУ	82	11	8,6	15	8,2	20	12,9	21
II. Для состава бетона № 2									
Контрольные	ТО	71	—	7,2	—	5,8	—	9,1	—
Контрольные	НВУ	106	—	8,9	—	7,2	—	11,3	—
УНМ	ТО	82	15,5	8,4	17	7,1	22	11,1	22
УНМ	НВУ	120	13	10,3	16	8,9	24	14,0	24

<sup>1</sup> Образцы без УНМ.  
<sup>2</sup> Прирост в процентах.  
<sup>3</sup> Прочность бетона на срез рассчитана по формуле  $\tau_{Rdm} = \pi/2f_{ctm}$ .

мирования проявляется в большей степени, обеспечивая более значительное увеличение прочности на осевое растяжение (до 20 %–24 %), чем на сжатие и растяжение при изгибе (до 11 %–16 %).

Следует отметить (в рамках выполненных экспериментов) общую положительную тенденцию увеличения за счет введения УНМ прочностных характеристик бетона на растяжение с повышением его прочности на сжатие. В целом введение УНМ в бетон с исходной прочностью 100–110 МПа очевидно более эффективно в сравнении с бетоном меньшей прочности.

**БЕТОН ПРОЧНОСТЬЮ 100–150 МПа: СОСТАВЫ И КИНЕТИКА ТВЕРДЕНИЯ**

Общий методический подход к этим экспериментам заключался в последовательном выявлении закономерностей изменения в кинетике роста прочности бетона (базовым принят состав № 5 по табл. 3 номинальной прочностью 100 МПа) на сжатие (рис. 5–7) в зависимости от одного из факторов: условий твердения, наличия и количества тонкодисперсных твер-

дофазных компонентов (микрокремнезема (его вида) и каменной муки), расхода добавки-пластификатора, наличия, количества и разновидности УНМ, при прочих равных условиях.

Установлено, что фактически любая тепловая интенсификация твердения высокопрочного бетона относительно нормальных ( $t \sim (20 \pm 3)^\circ\text{C}$ ) условий его твердения сопровождается повышением темпа роста прочности в начальный период, но приводит к снижению прочности как в проектном, так и в более зрелом возрасте (45 и 90 сут).

Из данных рис. 5 следует, что с ростом количества микрокремнезема (МК) и каменной муки (КМ) от 0 % до 30 % от МЦ (введены в соотношении МК:КМ = 1:1 при сохранении примерно равной консистенции бетонной смеси ОК ~ 6–8 см) прочность бетона (при прочих равных условиях) возрастает, при этом более значительно — в первые сутки твердения (и с начальным подогревом) бетона. В дальнейшем (до 90 сут твердения) эффективность этих добавок в бетоне сохраняется в виде устойчивой тенденции роста его прочности. Учитывая полученные экспериментальные данные и опыт зару-

Табл. 3. Состав бетона

№ п/п	Расход компонентов, кг								Химическая добавка <sup>3</sup> , "Ст2000", % от МЦ	(В/Ц) <sub>6</sub>	Расчетная прочность, МПа, в возрасте 28 сут	
	Цемент	Песок	Обычный щебень фракции, мм		Кубовидный щебень фракции, мм		Каменная мука	МК				Вода
			5–10	10–20	2–4	4–6						
1	480	650	480	720	—	—	—	—	168	0,6	0,35	60
2	440	390	—	—	300	1200	—	—	160	0,6	0,36	60
3	500	600	490	730	—	—	—	—	150	0,8	0,30	80
4	480	400	—	—	330	1130	—	—	140	0,8	0,29	80
5	500 <sup>1</sup>	570	—	—	350	750	75	75	160	1,0	0,28	100
6	550 <sup>1</sup>	490	1100	—	—	—	83	83	177	1,0	0,28	100
7	520 <sup>1</sup>	480 <sup>2</sup>	—	—	350	750	102	102	175	1,0	0,28	120
8	550	450	1100	—	—	—	102	102	182	1,0	0,28	120
9	600 <sup>1</sup>	450 <sup>2</sup>	—	—	300	580	180	180	187	1,0	0,24	140
10	650 <sup>1</sup>	400	840	—	—	—	195	195	203	1,0	0,24	140

<sup>1</sup> При наличии микрокремнезема водоцементное отношение соответствует: (В/Ц)<sub>6</sub> = В : (Ц + МК).  
<sup>2</sup> Песок с размером зерна  $\leq 1,25$  мм.  
<sup>3</sup> Химдобавка — раствор, С ~ 35 %.

бежных исследований, увеличение дозировки МК и КМ до максимума (то есть до 30 % от МЦ) целесообразно для бетонов прочностью более 120 МПа; для принятого за базовый состав бетон прочностью в 100–110 МПа рациональным следует считать содержание МК и КМ в количестве до 15 % от МЦ.

По кинетике роста прочности бетона до возраста 28 сут оптимальная дозировка добавки-пластификатора соответствует 1%–2% при дозировании ее в виде раствора (0,3%–0,6% по сухому веществу). Данные о прочности бетона к 45–90 сут твердения свидетельствуют об изменении ситуации. В частности, образцы бетонов составов с дозировкой пластификатора 3% (1% по сухому веществу) от массы вяжущего (совместно "цемент + микрокремнезем") к 45 сут твердения в большей степени нарастили прочность и к 90 сут — превысили ее значения относительно прочности образцов с 1%–2% добавки-пластификатора. Очевидно, что к этому времени твердения бетона в благоприятных условиях самоликвидировалось адсорбционно-тормозящее действие молекул ПАВ добавки и, наоборот, проявился фактор снижения (за счет ее введения в большем количестве) водосодержания бетона. Результирующим следствием является рост плотности цементного камня и бетона в целом, что отразилось в росте прочности последнего к возрасту 90 сут.

Влияние использованных в экспериментах разновидностей УНМ (рис. 7) проявляется в росте прочности бетона до 30% в первые сутки твердения, до 15% — в проектном возрасте и до 10% — к 90 сут твердения бетона. Большая эффективность в начальные сроки твердения бетона при последующем сближении значений прочности с увеличением возраста материала является подтверждением воздействия УНМ на процессы гидролиза и гидратации цемента, которые наиболее интенсивно развиваются в 24–72 ч твердения вяжущего (от момента затворения его водой). Высокопрочные бетоны не отличаются в данной тенденции от традиционных.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1 Результаты комплексных экспериментально-теоретических исследований показали, что воздействие углеродных наноматериалов на процессы взаимодействия цемента с водой, твердения, формирования структуры и прочностных свойств цементного бетона имеет физическую природу и не изменяет морфологию кристаллогидратных новообразований затвердевшего цемента.
- 2 Результаты механических испытаний бетона на сжатие, растяжение при изгибе и осевое растяжение (путем раскалывания образцов) показали, что в последнем случае прирост прочности бетона (на примере мелкозернистого) более значителен, что подтверждает теоретическую предпосылку о наноармировании кристаллогидратной структуры цементного камня в бетоне за счет встраивания в нее волокнообразных углеродных наноматериалов, способствующих восприятию растягивающих усилий, возникающих в раскалываемых образцах.
- 3 Результаты исследований кинетики твердения (роста прочности) бетона в период до 90 сут подтверждают эффективность (с позиций повышения прочнос-

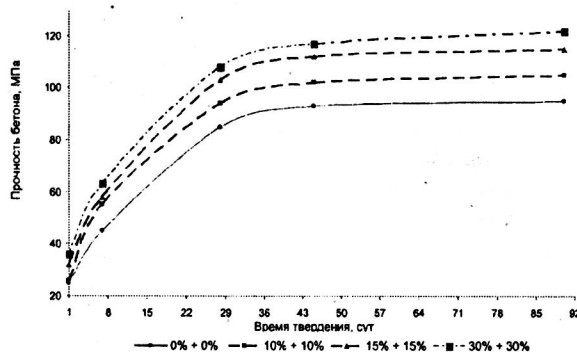


Рис. 5. Изменение прочности высокопрочного бетона от количества микрокремнезема и каменной муки (твердение в НВУ)

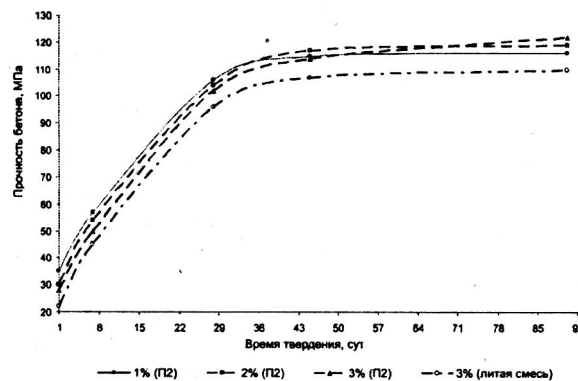


Рис. 6. Изменение прочности высокопрочного бетона от количества добавки-пластификатора (твердение в НВУ)

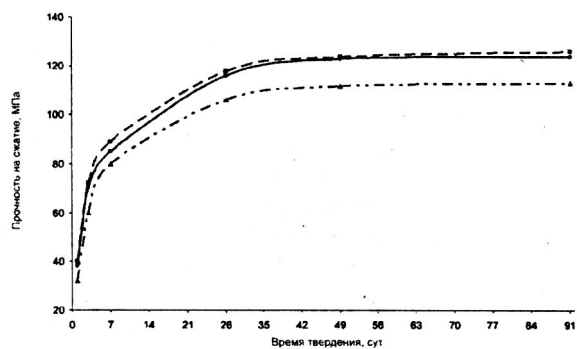


Рис. 7. Изменение прочности высокопрочного бетона от вида УНМ (твердение в НВУ)

ти) дозировки микрокремнезема и каменной муки вплоть до 30% от массы цемента, а также введение в состав добавки углеродного наноматериала в дозировке до 0,05% от массы цемента. Влияние дозировки добавки-гиперпластификатора неоднозначно, и к проектному возрасту бетона на этих позициях рационально ее содержание 0,3%–0,6% от массы цемента (по сухому веществу) с допустимым увеличением до 1,0% от массы цемента с расчетом роста прочности бетона в более поздние сроки.

- 4 Следует подчеркнуть, что приведенные в статье экспериментальные результаты получены на отечественных материалах, исключая микрокремнезем, поставляемый из Российской Федерации. Авторы предлагают сотрудничество по практическому использованию результатов исследований с заинтересованными подразделениями строительной отрасли Беларуси.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свиридов, Н. В. Бетон прочностью 150 МПа на рядовых портландцементях / Н. В. Свиридов, М. Г. Коваленко // Бетон и железобетон. — 1990. — № 2. — С. 21–22.
2. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer / K. Yamada [at all.] // Cement and Concrete Research. — 2000. — № 30. — P. 197–207.
3. Блещик, Н. П. Особенности и технические проблемы новых видов конструкционных бетонов / Н. П. Блещик // Строительная наука и техника. — 2005. — № 1. — С. 53–61.
4. Уникальные бетоны и технологии в практике современного строительства России / С. С. Каприелов [и др.] // Проблемы современного бетона и железобетона: сб. тр. — Минск: Стринко, 2007. — С. 105–120.
5. Калашников, В. И. Самоуплотняющийся высокопрочный бетон / В. И. Калашников // Современные бетоны: сб. тр. IX Междунар. науч.-практ. конф., Запорожье, 1–3 июня 2007 г. / ООО "Будиндустрия ЛТД"; под общ. ред. А. В. Ушерова-Маршака [и др.]. — Запорожье, 2007. — С. 30–40.
6. Калиновская, Н. Н. Технологические свойства, прочность и эффективное применение бетона, модифицированного гиперпластификатором ГП-1 / Н.Н. Калиновская // Строительная наука и техника. — 2007. — № 5(14). — С. 74–83.
7. Чернышев, Е. М. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема (вопросы теории и приложений) / Е. М. Чернышев, Д. Н. Коротких // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. — 2008. — № 5. — С. 30–32.
8. 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.
9. Влияние углеродных наноматериалов на свойства цемента и цементного камня / Э. И. Батяновский [и др.] // Строительная наука и техника. — 2010. — № 1–2(28–29). — С. 3–10.
10. Characterization of the influence of carbon nanomaterials on the mechanical behavior of cementstone / J. Eberhardsteiner [at all.] // Инженерно-физический журнал НАН Беларуси. — 2011. — Т. 84, № 4. — С. 697–704.
11. Scrivener, K. L. A Study of the Interfacial Region between Cement Paste and Aggregate in Concrete / K. L. Scrivener, A. K. Crumbie, P. L. Pratt // Bond. Cementitious Compos.: Symp., Boston, Mass., Dec. 2–4, 1987. — Pittsburgh (Pa), 1988. — P. 87–88.
12. Wang, Jia. Investigation of structure and properties of the Interfacial Zone between Lime Aggregate and Cement Paste / Jia Wang // J. Chin. Silic. Soc. — 1987. — № 2. — P. 114–121.
13. Detwiler, R. J. Texture of Calcium Hydroxide near the Cement Paste-Aggregate Interface / R. J. Detwiler [at all.] // Cem. and Concr. Res. — 1988. — № 5. — P. 823–829.
14. Garboczi, E. J. Digital Simulation of the Aggregate- Cement Paste Interfacial Zone in Concrete / E. J. Garboczi, D. P. Bentz // J. Mater. Res. — 1991. — Nsll. — P. 196–201.
15. Батяновский, Э. И. Основы технологии изготовления бетонных и железобетонных изделий и конструкций с применением сухих бетонных смесей: дис. ... д-ра техн. наук: БНТУ / Э. И. Батяновский. — Минск, 2002. — 351 с.
16. Батяновский, Э. И. Свойства цемента и цементного камня с минеральной добавкой в виде молотого гранитного отсева / Э. И. Батяновский, А. А. Дрозд, А. В. Смоляков // Строительная наука и техника.
17. Смоляков, А. В. Использование гранитного отсева в цементе и конструкционном бетоне / А. В. Смоляков, П. И. Федорович; Э. И. Батяновский // Проблемы современного бетона и железобетона: материалы III Межд. симп. (Минск, 9–11 ноября 2011 г.). Т. 2. Технология бетона. — Минск: Минсктиппроект, 2011. — С. 438–451.
18. Елецкий, А. В. Углеродные нанотрубки / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. — 1997. — Т. 167. — № 9. — С. 945–972.
19. Тейлор, Х. Химия цемента. Пер. с англ. / Х. Тейлор. — М.: Мир, 1996. — С. 296–325.
20. Пауэрс, Т. К. Физическая структура портландцементного теста. В кн.: Химия цемента. Под ред. Х. Тейлора / Т. К. Пауэрс. — М.: Стройиздат, 1969.
21. Горчаков, Г. И. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений / Г. И. Горчаков, М. М. Капкин, Б. Г. Скрамтаев. — М.: Стройиздат, 1965. — С. 27–43.
22. Шейкин, А. Е. Структура и свойства цементного бетона / А. Е. Шейкин, Ю. В. Чеховский, М. И. Бруссер. — М.: Стройиздат, 1979. — 344 с.
23. Ахвердов, И. Н. Исследование метода испытания бетона на растяжение посредством раскалывания образцов / И. Н. Ахвердов, С. М. Ицкович // Бетон и железобетон. — 1961. — № 1. — С. 19–23.

Статья поступила в редакцию 03.12.2012.