

МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ СЕМИНАР

**ВОПРОСЫ ВНЕДРЕНИЯ НОРМ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И
СТАНДАРТОВ ЕВРОПЕЙСКОГО СОЮЗА
В ОБЛАСТИ СТРОИТЕЛЬСТВА**

(г. Минск, БНТУ — 22–23.05.2013)

УДК 621.762; 691.002(032)

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ
ТЯЖЕЛЫХ И ВЫСОКОПРОЧНЫХ БЕТОНОВ**

РЯБЧИКОВ П.В., БАТЯНОВСКИЙ Э.И.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

АННОТАЦИЯ

В статье изложены результаты исследований, отражающих влияние добавок углеродных наноматериалов на морфологические изменения продуктов гидратации цемента, а также кинетику твердения и свойства бетонов.

THE SUMMARY

In article results of the researches reflecting influence of additives of carbon nanomaterials, on morphological changes of products of hydration of cement, and also kinetics of curing and properties of concrete are stated.

ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях все большую значимость приобретает знание, способность и умение управлять процессами структурообразования при получении различных (в т.ч. и строительных) материалов на уровне размеров элементарных частиц, из которых «строится» (создается) данный материал. Целенаправленное воздействие на формирование наноструктуры, например, твердеющего

цементного камня, может обеспечить создание более однородной и плотной взаимной «упаковки» гидрокристаллических новообразований – продуктов реакции клинкерных минералов цемента с водой, характеризующихся наноразмерами ($\sim 8...25 \times 10^{-9}$ м). На этой основе появляется возможность не только управлять кинетикой перехода (трансформацией) вязкопластичной бетонной смеси в твердофазное состояние – цементный бетон, но и обеспечить более высокий уровень его плотности и прочности, что является базисом для повышения несущей способности, долговечности и эксплуатационной надежности строительных конструкций, изготовленных с его использованием.

СТРУКТУРА НАНОМАТЕРИАЛОВ – ОСНОВА ЭФФЕКТИВНОСТИ

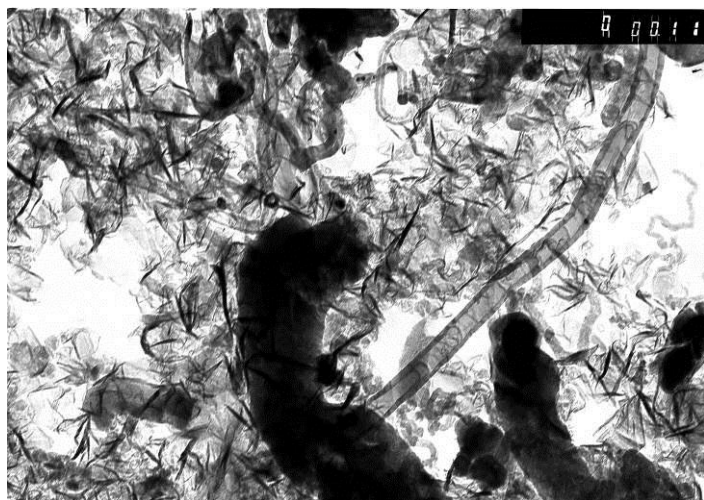
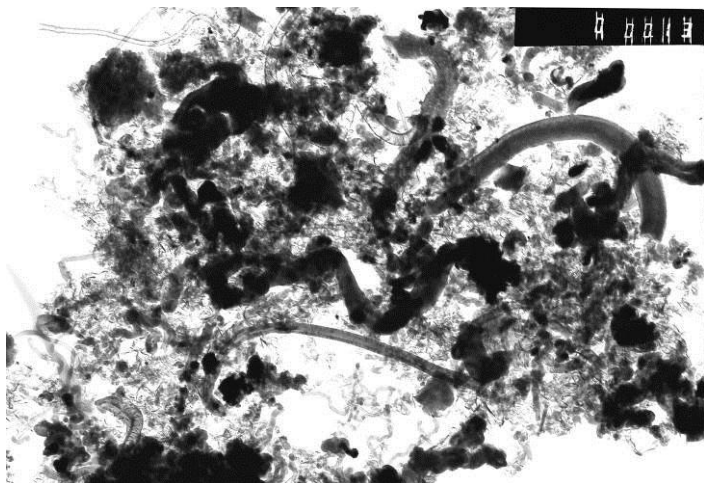
Открытие фуллеренов (Kroto, 1985), развитие технологий их получения и исследований строения, структуры и свойств в 1985-1995 г.г. (Kraetschmer, Ebbesen, Mintimire, Елецкий, Смирнов, Hamada, Sawada, Oshijama, Iijima, Ichihashi, Dresselhaus и многие другие исследователи [3,5,11...13 и др.]) позволило выявить (Iijima, 1991), что в результате термического распыления графитового анода в электрической дуге наряду с молекулами, принадлежащими к семейству фуллеренов, образуются также протяженные структуры, представляющие собой свернутые в однослойную или многослойную трубку графитовые слои. Длина таких образований, получивших название "нанотрубки", зачастую превышает 1 мкм (т.е. > 1000 нм) и может достигать десятков микрон, на несколько порядков превышая их диаметр, составляющий обычно от одного до нескольких нанометров.

В процессе развития технологий получения углеродных наноматериалов [1,4,6,7...9,14...16 и др.] была выявлена множественность видов строения и размеров формирующихся в различных условиях наноструктур, полученных различными методами с использованием различных материалов, подвергавшихся разным способам модификации, разными приемами и веществами дополнительно обработанных (рис. 1).

Результатами исследований, выполненных в институте тепло- и массообмена имени Лыкова НАН Беларуси, явилась разработка уникального способа получения УНМ в плазме высоковольтного

разряда [14] и создание соответствующего оборудования для реализации технологии производства УНМ [7]. Фотографии некоторых видов полученных в «ИТМО» НАН Беларуси УНМ приведены на рисунке 1.

а)



б)

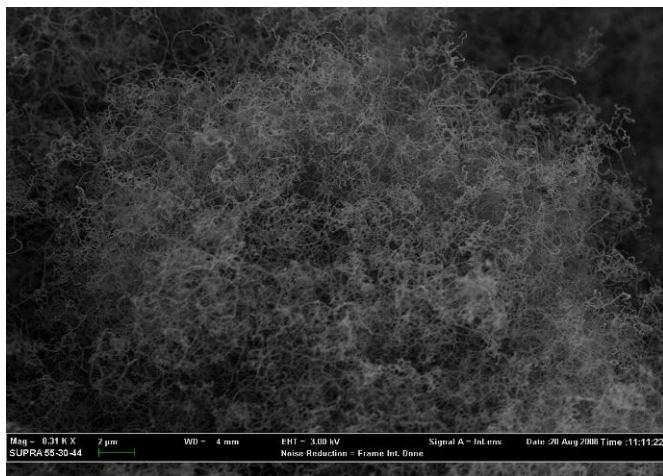
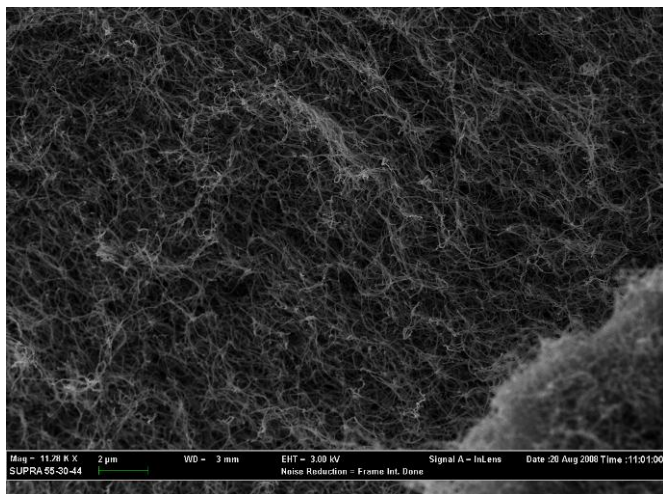


Рисунок 1. а) ПЭМ-фотографии образца материала УНМ
б) Электронные микрофотографии УНМ из различных реакторов

С 2006 г. в БНТУ были начаты системные исследования на базе кафедры «Технология бетона и строительные материалы» и ее научно-исследовательской лаборатории по направлению эффективного использования углеродных наноматериалов в строительной

отрасли. В результате многочисленных экспериментов был выделен ряд углеродных нановеществ, которые в дальнейшей работе фигурируют под названиями «УНМ 1», «УНМ 2», «УНМ-осадок», «УНМ-суспензия» и др., которые отличаются вещественным составом, способом получения, очистки и введения в цементные (бетонные) композиции. С помощью данных видов УНМ удалось добиться увеличения различных физико-технических свойств (прочностных, технологических, эксплуатационных) цементного камня и, на его основе, бетона.

С позиций эффективного воздействия УНМ на процессы структурообразования, твердения и на прочность цемента (соответственно, – цементного бетона, как базового строительного материала) особую значимость имеют высочайшая потенциальная энергия ультрадисперсных УНМ, а также их свойство в определенных условиях получения формировать тончайшие волокна значительной (до десятков микрон) длины.

В первом варианте эффективность введения вещества УНМ в цемент и цементные композиции в целом основывается на понижении энергетического порога начала образования кристаллогидратов из водного раствора, насыщенного ионами клинкерных минералов цемента, как результата его взаимодействия с водой затворения. То есть, в этом случае используется высокий уровень энергии поверхности частиц УНМ, которые могут служить центрами кристаллизации, ускоряя процесс образования кристаллогидратов и обеспечивая повышение темпа роста прочности цементного камня.

В несколько ином аспекте проявляется эффективность волокнообразных трубчатых УНМ. Их особенностью является значительная длина (в цитированной литературе приведены примеры формирования трубок длиной до 30 мкм) при малых размерах поперечного сечения, которое может быть в диаметре менее 1 нм. Такой волокнообразный материал, характеризующийся значительной прочностью на растяжение, может оказать огромное влияние на прочностные характеристики цементного камня и бетона. Малые поперечные размеры нановолокон при длине, значительно превышающей размеры собственно гидрокристаллов силикатов, алюминатов и ферритов кальция, соответствующих $\sim 8,0 \dots 25,0$ нм, обеспечивают необходимые предпосылки для «зашемления» волокон в межплоскост-

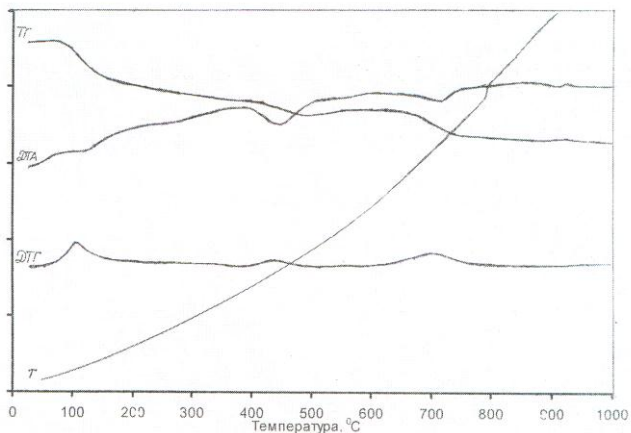
ных пространствах соседствующих поверхностей множества гидрокристаллов, что и обеспечивает эффект армирования нано- и микроструктуры объема новообразований затвердевшего цементного камня.

Далее в материале статьи частично представлены результаты исследований по оценке эффективности и перспективах применения УНМ в цементных бетонах.

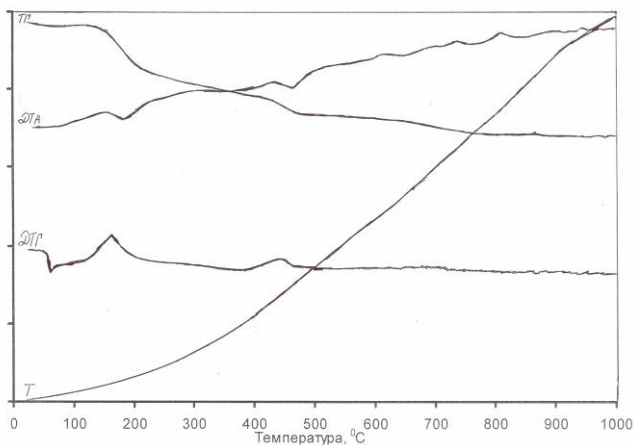
ФАЗОВО-СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Введение в цемент потенциально активного вещества УНМ может вызвать изменения как в развитии реакций его взаимодействия с водой, так и в образующихся при этом продуктах гидратации. С целью проверки данного предположения были выполнены комплексные исследования проб затвердевшего цементного камня методом термического разложения (детермического анализа) и методом рентгенографического (рентгеноструктурного) анализа, а также определение его прочности.

Результаты дериватографического анализа. Данные, полученные в виде дериватограмм температурного разложения проб цементного камня прочностью > 100 МПа «без» и с наличием вещества УНМ, не имеют принципиального отличия от такового для цементного камня прочностью $70...90$ МПа [2], что свидетельствует об общности гидролизно-гидратационных процессов и образующихся продуктов гидратации цемента в обоих случаях. Приведенные на рисунке 2 дериватограммы различаются в области температур более $600...650$ °С. Так, на дериватограмме «чистого» цемента график «ДТА» отражает эндокринный эффект, т.е. явно выраженное 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.



а)



б)

Рисунок 2. а) Дериватограмма пробы «чистого» цементного камня.

б) Дериватограмма пробы цементного камня, содержащего УНМ

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 оболочки 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. При повышении температуры сверх критической вещества, содержащиеся в УНМ и «введенные» в цементный камень, могут окисляться (выгорать), что и отражает экзотермические проявления на дериватограмме в зоне температур более 600...650 °С.

Результаты рентгено-фазового анализа, полученные на пробах «чистого» цементного камня и содержащего УНМ, полученных из образцов прочностью 110...130 МПа оказались практически идентичными по фазовому составу образцам прочностью 70...80 МПа, данные о котором приведены в публикации [2]. При этом из дифрактограмм, 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.

Прочность цементного камня. На рисунке 3 показана тенденция изменения прочности цементного камня в зависимости от дозировки различных веществ УНМ. Несмотря на существенный (а в отдельных случаях и взаимоисключающий) разброс величин прочности (на сжатие) образцов цементного камня, модифицированного тем или иным вариантом УНМ (относительно прочности «чистого» цементного камня, принятой за 100 %) можно проследить и определенные закономерности влияния УНМ на его прочность.

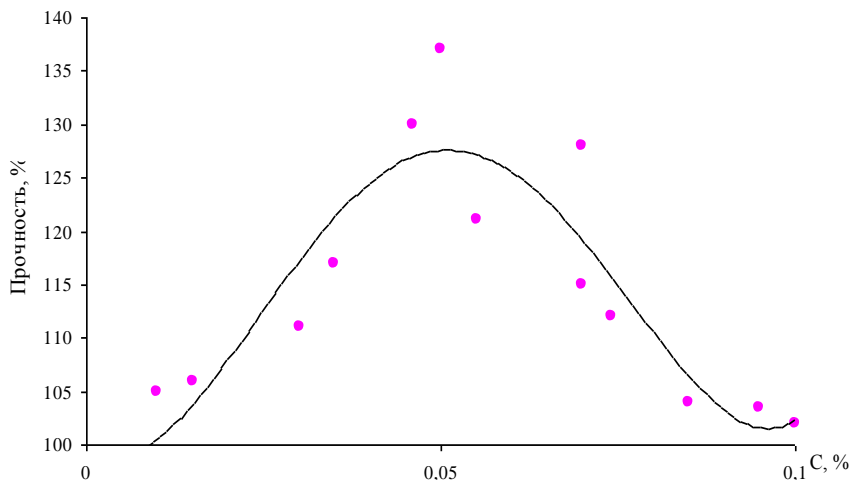


Рисунок 3. Тенденция изменения прочности цементного камня с УНМ в зависимости от величины дозировки

В частности, прочности для ряда разновидностей УНМ наиболее значимое влияние на прочность цементного камня связано с их дозировкой примерно в 0,05% от массы цемента.

Анализ данных о влиянии УНМ в оптимальной дозировке на прочность цементного камня позволила выявить группу разновидностей из исследованных УНМ, характеризующихся устойчивым положительным эффектом.

Совместной исследовательской работой на стадии получения УНМ (институт «ИТМО» им. А.В. Лыкова НАН Беларуси) и их использования в цементном бетоне установлено, что таковым действием обладают твердофазные УНМ, содержащие в своем веществе волокнообразные и трубчатые составляющие. 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.

ВЛИЯНИЕ УНМ НА СВОЙСТВА БЕТОНА

После проведенных испытаний цементного камня и установления оптимальных видов и дозировок УНМ, были осуществлены эксперименты, целью которых являлось установление закономерности

стей влияния углеродных наноматериалов на эксплуатационные свойства тяжелого (высокопрочного бетона), таких как водопоглощение и водонепроницаемость по воздухопроницаемости, стойкости в растворах солей NaCl и Na_2SO_4 , и др..

Были взяты составы бетона, характеризующиеся различной прочностью (в диапазоне 60...120 МПа), расходом цемента (480...550 кг на 1 м^3), разновидностью крупного заполнителя (щебень гранитный традиционный и кубовидный), водоцементным отношением ($\text{В/Ц} \sim 0,23 \dots 0,35$) и наличием (отсутствием) в составе микрокремнезема и каменной муки (молотый (до $S_{\text{уд}} \sim 0,3 \text{ м}^2/\text{г}$) гранитный отсев), использовали разновидности УНМ «осадок» и «суспензия».

Водопоглощение бетона. Результаты экспериментов (данные приведены на рисунке 4) отражают непосредственную взаимосвязь величины водопоглощения бетона и его плотности (наличия и объема открытой пористости) в зависимости от величины водоцементного отношения. Снижение (В/Ц)₆ с ростом прочности (состав №1 ~ 60...70 Мпа; состав №14 ~ 120...130 МПа) при условии качественного уплотнения (формирования «слитной» структуры цементного теста) обеспечивает рост плотности бетона, что наглядно видно из гистограммы рисунке 4.

При этом, абсолютные значения водопоглощения образцов высокопрочного бетона, составившие (1,5...2,0)% по массе, свидетельствуют о высокой плотности материала, что является предпосылкой их эксплуатационной надежности и долговечности. В целом, установлена общая тенденция устойчивого роста плотности бетона (снижения водопоглощения) под влиянием вещества УНМ, что является косвенным подтверждением ранее установленных закономерностей роста прочности цементного камня под их воздействием.

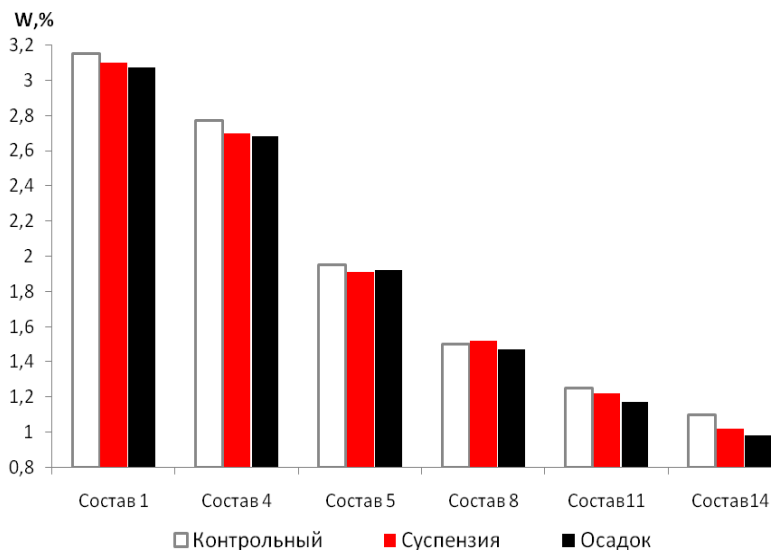


Рисунок 4. Тенденция изменения водопоглощения бетона

Кинетика твердения и характеристики бетона. Влияние использованных в экспериментах некоторых разновидностей УНМ (при оптимальной дозировке 0,05% от массы цемента, которая была установлена на начальных этапах исследований на образцах цементного камня и мелкозернистого бетона), представленных на рисунке 5, проявляется в росте прочности бетона до 30 % в первые сутки твердения, до 15 % в проектном возрасте и до 10 % к 90 суткам 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 - 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 бетонов.

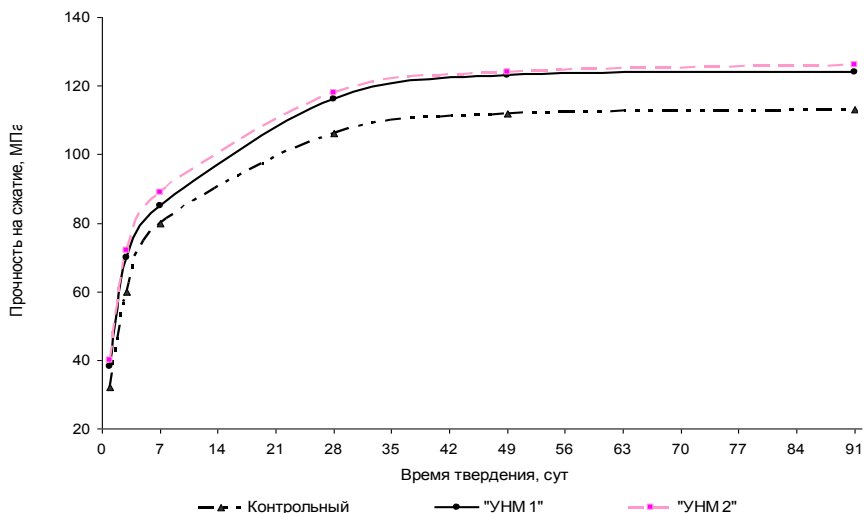


Рисунок 5. Изменение прочности высокопрочного бетона от вида УНМ (твердение образцов в нормально-влажностных условиях)

В таблице 1 приведены основные характеристики мелкозернистого и высокопрочного бетонов (на примере бетонов с базовой прочностью ~100 МПа), модифицированные углеродными нановеществами.

Таблица 1 (начало)

Характеристика бетона	Размерность	Величина в проектном возрасте		Повышение показателя, %
		Без УНМ	С УНМ	
Мелкозернистый бетон				
Прочность на сжатие	МПа	55...74	67...82	11...21
Прочность на осевое растяжение (раскалывание)	МПа	1,45...1,67	1,54...2,17	6...30
Прочность на растяжение при изгибе	МПа	9,1...11,9	9,9...13,9	9...17
Водопоглощение	%	3,9...4,0	3,6...3,7	-(7...8)
Высокопрочный бетон				
Прочность на сжатие	МПа	80...100	88...115	10...15
Модуль упругости	МПа x103	45...47	46...49	2...4

Таблица 1 (окончание)

Водопоглощение	%	2,0...2,8	1,9...2,7	-(3,5...5,0)
Солестойкость после 10 циклов в насыщенных растворах: NaCl – Δm	%	2,5...2,6	2,3...2,5	-(4...8)
NaCl – fcm,	МПа	75...83	91...104	21...25
в растворе Na2SO4–Δm	%	2,5...2,7	2,3...2,5	-(7...8)
Na2SO4– fcm,	МПа	74...79	89...102	20...29
Водонепроницаемость	марка	W16...W18	W18...W20	1 марка

Характеристики бетонов с УНМ

Заключение

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.

Результаты механических испытаний бетона на сжатие, растяжение при изгибе и осевое растяжение (путем раскалывания образцов) (в данной статье не приведены) 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 неё волоконобразных УНМ, способствующих восприимчивости растягивающих усилий, возникающих в раскалываемых образцах.

Установлено, что введение ряда УНМ способствует устойчивому росту его плотности, а на этой основе стабильно снижается водопоглощение бетона, возрастает его непроницаемость, устойчивость к коррозионному воздействию солей-хлоридов и сульфатов, что предопределяет эксплуатационную надежность и долговечность строительных конструкций.

Общая оценка свойств бетона с УНМ подтверждает его перспективность к применению в тяжелых бетонах для монолитного строительства несущих конструкций, сооружений транспортных коммуникаций, бетонах дорожных, аэродромных покрытий, а также при изготовлении изделий на заводах сборного железобетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ajayan P.M., Iijima S., Nature, London, 1993, vol. 361, p. 333.
2. Батяновский Э.И. Влияние углеродных наноматериалов на свойства цемента и цементного камня./ Э.И. Батяновский, А.В. Крауклис, П.П. Самцов, П.В. Рябчиков, П.П.Самцов // Строительная наука и техника. № 1-2 (28-29), 2010, С.3-10.
3. Ebbesen, T. W. and Ajayan, P. M., Nature, 1992, vol. 358, p. 220-222.
4. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки.// Успехи физических наук. – М.: РТЦ «Курчатовский институт», 1997, - Т. 167. - № 9. – С. 945-972.
5. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. УФН,1993, т.163, № 2, с. 1
6. Zhdanok S.A., Fifth ISTC Scientific Advisory Committee Seminar «Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology». St Petersburg, Russia, 27-29 May, 2002.
7. Жданок С.А., Крауклис А.В., Самцов П.П., Волжанкин В.М. Установка для получения углеродных наноматериалов. Патент №2839.
8. Жданок С.А., Крауклис А.В. и др. Плазмохимический реактор конверсии углеводородов в электрическом разряде. Патент №3125.
9. Hsu W.K., Nature, London, 1995, vol. 77, p. 687.
10. Iijima S., Nature, London, 1991, vol. 354, p. 56.
11. Kraetschmer W., Nature, 1990, vol. 347, p. 354.
12. Kroto H.W., Nature, 1985, vol. 318, p. 162.
13. Mintimire J.W. Dunlap B.I., White C.T., Phys. Rev., Lett., 1992, vol. 68, p. 631.
14. Nikolaev, Pavel, Bronikowski, Michael J., Bradley, R. Kelley, Rohmund, Frank, Colbert, Daniel T., Smith, K. A., and Smalley, Richard E., Chemical Physics Letters, 1999, vol. 313, p. 1,2.
15. Scott, C. D., Arepalli, S., Nikolaev, P., and Smalley, R. E., Applied Physics A: Materials Science & Processing , 2001, vol. 72, p. 5.
16. Yudasaka, Masako, Kikuchi, Rie, Matsui, Takeo, Ohki, Yoshimasa, Yoshimura, Susumu, and Ota, Etsuro, Applied Physics Letters, 1995, vol. 67, p.17.