

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

Pavel Ryabchikov, researcher at research and test laboratory, Belarusian National Technical University, Minsk (Belarus)

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЯЖЕЛОГО КОНСТРУКЦИОННОГО БЕТОНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОТЕЧЕСТВЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

PHYSICAL AND TECHNICAL PROPERTIES OF HEAVY STRUCTURAL CONCRETE MODIFIED WITH DOMESTIC CARBON NANOMATERIALS

АННОТАЦИЯ

Материал статьи отражает результаты исследований по проблеме повышения качественных характеристик тяжелого конструкционного бетона (включая бетон прочностью 100...150 МПа) за счет введения в состав отечественных углеродных наноматериалов (УНМ). С применением стандартизированных общепризнанных и собственных методик (касающихся решения задачи по введению в бетон малых количеств (0,005...0,05 % от массы цемента УНМ) исследована и экспериментально обоснована эффективность их использования, в особенности – в высокопрочном бетоне.

Впервые оценено влияние отечественных УНМ на всю основную совокупность физико-технических свойств и характеристик бетона прочностью 100...150 МПа (классов С90/105–С100/115 по СТБ EN206–1–2011 и более высоких). В результате экспериментально обосновано повышение (за счет введения в бетон 0,05 % от массы цемента разновидности углеродного наноматериала «УНМ-1») прочности бетона на 10...15 % (сжатие), до 16 %

(растяжение при изгибе), до 25 % (осевое растяжение), модуля упругости – на 2...3 %; снижения коэффициента Пуассона – на 9 % и понижения усадки, водопоглощения (до 7 %); рост эксплуатационных характеристик: соле-, морозо-, водостойкости, водонепроницаемости и защитной способности бетона по отношению к стальной арматуре; рост устойчивости при сравнительных огневых испытаниях стеновых панелей из высокопрочного бетона, содержащего УНМ, в сравнении с бетоном аналогичного состава, но без УНМ. Полученные результаты создают необходимые предпосылки к использованию отечественных УНМ в конструкционном цементном бетоне.

ABSTRACT

Article material reflects the results of studies on the problem of increasing the heavy concrete structural quality characteristics (including concrete strength of 100 ... 150 MPa) due to the introduction of the domestic carbon nanomaterials (CNM). With the use of standardized, universally accepted and equity (regarding the task of introduction into the concrete of small amounts (0,005...0,05 % by weight of cement) CNM) techniques studied and experimentally proved the efficiency of their use, in particular – in high-strength concrete.

The impact of domestic CNM on basic set of physical and technical properties and characteristics of concrete with a strength of 100...150 MPa (class C90/105–C100/115 by STB EN206–1–2011 and higher) is estimated for the first time. The result experimentally proved the increase (due to the introduction into the concrete of 0,05 % by weight of cement varieties of carbon nanomaterials “CNM-1”) of concrete strength by 10...15 % (compression) to 16 % (tension at bending), up to 25 % (axial tension), modulus of elasticity by 2...3 %; reduction of Poisson’s ratio by 9 % and decrease shrinkage, water absorption (7 %); growth performance of the following: salt, –frost, water resistance, waterproofing, and protective ability of concrete on the steel reinforcement; the growth of sustainability in comparative firing tests of the wall panels of high-strength concrete containing CNM in comparison with concrete of similar composition, but without CNM. The obtained results create the necessary preconditions for the use of domestic CNM in construction cement concrete.

Ключевые слова: цементный камень, бетон, углеродный наноматериал, состав, применение, физико-технические свойства.

Keywords: cement stone, concrete, carbon nanomaterial, composition, application, physical and technical properties.

ВВЕДЕНИЕ

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 («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 прочности (и плотности) цементного камня, а на этой основе – повышения различных физико-технических характеристик и свойств 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 (трубки) значительной (до десятков микрон) длины [1–4, 8].

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 ультрадисперсных частиц УНМ, а также вершин (окончаний, изломов) трубчатых УНМ, которые могут служить «квазицентрами»

кристаллизации, ускоряя процесс образования кристаллоидратов и обеспечивая повышение темпа роста и уровень прочности цементного камня.

В несколько ином аспекте проявляется эффективность волокнообразных трубчатых УНМ. Их особенностью является значительная длина (в 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 нанотрубок при длине, значительно превышающей размеры собственно гидрокристаллов силикатов, алюминатов и ферритов кальция, соответствующих $\sim 8,0 \dots 25,0$ нм, обеспечивают необходимые предпосылки для «защемления» волокон в межплоскостных пространствах соседствующих поверхностей множества гидрокристаллов, что и обеспечивает эффект армирования нано- и микроструктуры объема новообразований затвердевшего цементного камня.

После проведенных предварительных испытаний на цементном камне и установления оптимальных видов и дозировок УНМ [6, 7], были осуществлены эксперименты, целью которых являлось установление закономерностей влияния углеродных наноматериалов на физико-технические свойства тяжелого конструкционного (высокопрочного бетона), такие как прочность (на сжатие, при изгибе и осевое растяжение), модуль упругости, усадка, водопоглощение и водонепроницаемость, стойкость в растворах солей NaCl и Na₂SO₄, и др.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БЕТОНА

В исследованиях использовались материалы со следующими характеристиками, возможное изменение которых приводится дополнительно для конкретных экспериментов.

Вязущие – портландцемент ОАО «Красносельскстройматериалы» марки ПЦ 500-Д0, активностью: $R_{ц} \sim 50$ МПа; показате-

лем нормальной густоты (НГ) 25...28 %; ОАО «Кричевцементношифер» марки ПЦ 500-Д0, активностью: $R_{ц} \sim 45...48$ МПа; показателем нормальной густоты (НГ) 26...28 %.

Песок – природный; с модулем крупности: $M_k \sim 2,8...3,0$; насыпной плотностью: $\rho_0 \sim 1580$ кг/м³.

Щебень гранитный (Микашевичи) фракции 5–10 и 5–20 мм; прочностью (по дробимости) 110...120 МПа, насыпной плотностью: $\rho_0 \sim 1380$ кг/м³; плотностью зерен: $\rho_3^0 \sim 2700$ кг/м³.

Микрокремнезем – с содержанием аморфного диоксида кремния не менее 85 % по массе; потери при прокаливании не более 4,0%; удельная поверхность (по методу БЭТ) $\sim 15,0$ м²/г.

Гранитный отсев – насыпной плотностью: $\rho_0 \sim 1550$ кг/м³; плотность измельченной горной породы: ~ 2740 кг/м³; отсев для получения *каменной муки* молоты в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности (по прибору типа ПСХ) $S_{уд} \sim 3000...3300$ см²/г; средняя насыпная плотность порошка: $\rho_{к.н.} \sim 950$ кг/м³.

Химические добавки – добавка-гиперпластификатор «Стахемент 2000» отечественного производства и добавка-гиперпластификатор «SikaViscocrete». По эффективности пластифицирующего действия относятся к пластифицирующим добавкам I группы согласно СТБ 1112–98 (суперпластификаторы, характеризующиеся повышенным водоредуцирующим эффектом).

Добавка углеродного наноматериала – УНМ-1 использовалась на основании ранее полученных данных о ее эффективности [6, 7], предоставлялась институтом «ИТМО» им. А. В. Лыкова НАН Беларуси.

С учетом зарубежного опыта [5] и данных собственных разработок [10], а также свойств (качества) отечественных материалов были подобраны составы бетона, обеспечивающие различный уровень его прочности на сжатие в диапазоне значений 100...150 МПа, которые частично приведены в таблице 1.

В таблице 2 приведены составы бетона, номинально соответствующие составам № 1 и № 5 таблицы 1, смеси которых характеризовались подвижностью марок П1 (1...4 см), П2 (5...9 см), П3 (10...15 см), П4 (16...20 см), П5 (>21 (25) см).

Номинальные составы бетона для исследований

Расход компонентов, кг, на 1 м ³ бетона:												
№ состава бетона	Ц	П	Обычный щебень		Кубовидный щебень		Мука каменная	МК	В (с учетом хим. добавки)	Хим. добавка, % от МЦ	(В/Ц) ₆	Расчетная прочность, МПа, в 28сут. f _{cm,28}
			5-10	10-20	2-4	4-6						
			1	5001	630	-						
2	5501	550	1100	-	-	-	83	83	165	1,0	0,26	100...110
3	5201	5652	-	-	350	750	102	102	150	1,5	0,24	120...130
4	6001	5402	-	-	300	580	180	180	172	2,0	0,22	140...150
5	350	750	350	775	-	-	-	-	175	0-0,83	0,50	-
6	480	650	430	710	-	-	-	-	168	0,6	0,35	60...70

Примечания: 1. При наличии микрокремнезема водоцементное отношение соответствует: $(В/Ц)_6 = В:(Ц+МК)$.

2. Песок с размером зерна <1,25 мм.

3. Дозировку добавки изменяли с целью обеспечения марки подвижности смеси от П1 (0%, исходная) до П5 (0,8%).

Составы бетонных смесей разной подвижности

Расход компонентов, кг, на 1 м ³ бетона:									
№ состава бетона	Ц	П	Кубовидный щебень		Каменная мука (КМ)	МК	В (с учетом хим. добавки)	Хим. добавка, % от МЦ	Подвижность начальная (марка)
			2-4	4-6					
1.1	500	630	350	750	75	75	150	0,6	П1
1.2	500	630	350	750	75	75	150	1,0	П2
1.3	500	630	350	750	75	75	160	2,0	П3
1.4	500	630	350	750	75	75	160	2,5	П4
1.5	500	560	300	700	150	150	170	3,0	П5
5.1-5.5	350	750	-	-	-	-	175	0-0,8	П1-П5

Примечание. Для составов № 5.1-5.5 (расход песка-750 кг, щебня фр. 5-20-1125 кг на 1 м³) подбором расхода пластификатора (не изменяя расхода остальных компонентов) обеспечивали подвижность бетонной смеси марок П1; П2; П3; П4 и П5.

Некоторые эксперименты выполнены на образцах-призмах ($40 \times 40 \times 160$ мм) из мелкозернистого бетона состава: Ц: П = 1:3 при содержании цемента: Ц = 500 кг (портландцемент П500-ДО ОАО «Кричевцементношифер»), добавка SicaViscocrete в дозировке 0,3% от массы цемента по сухому веществу; В/Ц = 0,30...036.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Усадка бетона. Эксперименты провели в соответствии с ГОСТ 24544–81* на образцах бетона (призмы $40 \times 40 \times 160$ мм; в серии 3 образца) рабочих составов № 1.1–№ 1.5 (таблица 2) с подвижностью смеси марок П1...П5.

Углеродный наноматериал «УНМ-1» (в количестве 0,05% от массы цемента по сухому веществу) вводили в бетон на стадии приготовления смеси после предварительного смешивания с песком. Образцы в процессе испытаний твердели в нормальных условиях помещения лаборатории ($t \sim (20+2)^\circ\text{C}$; $\phi \sim (55...65)\%$). Отсчеты снимали в возрасте 1, 3, 7, 21, 24 и 28 суток.

Модуль упругости бетона. Определение модуля упругости проводили согласно ГОСТ 24452–80 и методике «НИИЖБа» [9] путем постепенного (ступенями) нагружения образцов-призм $100 \times 100 \times 400$ мм, количество которых равнялось 3 шт. в каждой из серий испытаний, осевой сжимающей нагрузкой до уровня 30% предварительно определенной призмной прочности бетона с измерением в процессе нагружения образцов их деформаций в продольном и поперечном направлениях.

Эксплуатационные свойства тяжелого бетона. Определение водопоглощения и морозостойкости бетона, оценку устойчивости при воздействии солей хлора (NaCl) и сульфата (Na_2SO_4) осуществляли на образцах размерами $70 \times 70 \times 70$ мм; воздухо-, водонепроницаемость – на образцах-цилиндрах диаметром и высотой 150 мм; защитную способность по отношению к стальной арматуре – на образцах $70 \times 70 \times 140$ мм, изготовленных виброформованием ($A \sim 0,5$ мм; $f \sim 50$ Гц).

Для оценки влияния УНМ на эксплуатационные свойства высокопрочного бетона были взяты его составы (№№ 1, 3 и 4 по таблице 1), характеризующиеся различной прочностью (в диапазоне

100...150 МПа), расходом цемента (500...600 кг на 1 м³), разновидностью крупного заполнителя (щебень гранитный традиционный и кубовидный), водоцементным отношением (В/Ц ~ 0,26...0,22). Добавку углеродного наноматериала «УНМ-1» в оптимальной дозировке 0,05% от массы цемента вводили в бетон предварительным смешиванием с песком. Условия твердения образцов бетона (возраст 28 суток) нормально-влажностные ($t \sim (20 \pm 3) \text{ } ^\circ\text{C}$; $\varphi \geq 90 \%$).

Водопоглощение бетона. Водопоглощение бетона по массе определяли по ГОСТ 12730.3–78.

Воздухо-, водонепроницаемость бетона. В экспериментах водонепроницаемость высокопрочного бетона на образцах составов № 1, № 3 и № 5 (таблица 1; прочностью ~ 100; 120; 140 МПа) устанавливали в соответствии с положениями ГОСТ 12730.5–84 по воздухопроницаемости поверхностных слоев бетона, оцениваемой при помощи прибора типа «Агама-2Р».

Водостойкость бетона. Водостойкость оценивали по снижению прочности образцов бетона (для сравнительного состава Ц=400 кг; В/Ц ~ 0,35; $f_{\text{cm},28} \geq 60$ МПа) – кубы с ребром 100 мм; для состава № 1 – с ребром 70 мм при циклическом насыщении в воде (~ 16 ч) с последующим высушиванием (~ 8 ч) при температуре до 60 С°. Ужесточение испытаний [19] с целью их ускорения было реализовано тем, что разогретые образцы помещали в воду без охлаждения, дополнительно подвергая их «термическому» удару при жидкостном охлаждении.

Коррозионная стойкость бетона в солевой среде. Выбор коррозионных испытательных сред в виде солей хлоридов и сульфатов учитывает их распространенность и опасность воздействия на бетон и железобетон. Сущность ускоренных испытаний [9] заключается в определении воздействия насыщенных растворов хлористого натрия и серноокислого натрия на изменение массы и прочности на сжатие, как отражения изменений (нарушений) структуры образцов тяжелого бетона исходной прочностью 60...70; 100...110; 120...130 и 140...150 МПа. Сравнительная оценка воздействия заключалась в определении изменений этих показателей, прошедших испытания в виде 10 циклов попеременного насыщения в растворе соли высокой концентрации и высушивания.

Испытаниям подвергались образцы бетона составов (по таблице 1), как контрольные, так и с добавкой УНМ-1 в дозировке 0,05 % от МЦ, а также образцы «сравнительного» состава (прочность в проектном возрасте $f_{cm,28} \sim 60 \dots 70$ Мпа).

Морозостойкость бетона. Морозостойкость бетона определяли (таблица 3) ускоренным методом по ГОСТ 10060–95 с насыщением, замораживанием (при $T = -(55 \dots 60)$ С°) и оттаиванием в 5 % растворе NaCl ($t \sim 18$ С°). Этот метод (применяемый как основной базовый для «дорожного» бетона) использовали с целью ускорения процесса испытаний.

Защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре. Для оценки влияния УНМ на коррозионное состояние стали в бетоне в их присутствии, а также на защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре в агрессивной солевой среде на начальном этапе использовали «рядовой» бетон состава № 5 таблицы 1, в который вводили разное количество добавки «УНМ-1» – от 0 до 0,15 % от массы цемента (при оптимальном и рекомендуемом (по нашим исследованиям) $\sim 0,05$ % от МЦ). Затем для испытаний были взяты составы высокопрочного бетона (№ 1, № 3 и № 4 по таблице 1). В образцы-призмы (70x70x140 мм) по геометрическому центру закладывали стальные гладкие цилиндрические стержни диаметром 10 мм в соответствии с СТБ 1168–99.

Основными задачами исследований являлись: на первом этапе – выявление возможного влияния вещества углеродной нанодобавки на сохранность стальной арматуры в тяжелом бетоне, а затем – оценка защитных свойств бетона по отношению к стальной арматуре при внешней агрессии среды.

Для решения этих задач вначале оценили возможность коррозионного воздействия добавки УНМ на арматуру в бетоне по методике СТБ 1168–99 по «направлению 1» (при разовом насыщении бетона водой с последующим «снятием» поляризационных кривых). Затем оценили защитную способность бетона с УНМ по отношению к стальной арматуре (по «направлению 2») после 20-ти циклов насыщения-высушивания (при насыщении в 5 % растворе NaCl), т. е. при внешней агрессии солевой среды.

Огнестойкость высокопрочного бетона с УНМ. Задачей этих испытаний была сравнительная оценка «поведения»

высокопрочного бетона, не содержащего и содержащего (в дозировке 0,05 % от массы цемента) «УНМ-1» в своем составе.

Изготовление конструкций для испытаний на жаро-, огнестойкость бетона осуществлено в г. Борисове на предприятии ОАО «Завод сборного железобетона–Борисов». В соответствии с требованиями, предъявленными от испытательного полигона, для испытаний на жаро-, огнестойкость бетона были изготовлены железобетонные конструкции в виде плит размерами 3300x3000x150 мм. Состав бетона номинально соответствовал составу № 1 таблицы 1, со следующими отличиями:

- использован традиционный щебень фр. 5...20 мм, III-й группы (содержание лещадных зерен до 35%); при рекомендуемом – кубовидном или традиционном I-й группы (лещадных зерен – до 10%);
- использован песок природный (Мк ~ 2,6), сеяный (при рекомендуемом – мытом);
- вода речная (р. Березина), удовлетворяющая требованиям СТБ 1114–98.

Приготовление бетона осуществляли при автоматизированном дозировании основных компонентов: цемента, песка, щебня, воды. Дозирование и введение дополнительных компонентов: пластифицирующей добавки, микрокремнезема и углеродного наноматериала – осуществляли в ручном режиме. В результате этого время приготовления (перемешивания бетона) при приготовлении смеси ОК ~ 12...15 см (марка ПЗ) составило ~ 6...8 мин., т. е. в 3 и более раза дольше традиционного (~ 2 мин), что обусловило повышенное воздухововлечение в бетон (~ 4...5%). Добавку «УНМ-1» вводили вслед за пластификатором (интенсивно смешав с частью воды затворения).

Условия твердения бетона изделий – естественные (при диапазоне температур (ночная-дневная) (5...15) °С), под укрытием из полиэтиленовой пленки, с периодическим поливом водой поверхности конструкций. Контрольные образцы бетона для определения прочности хранили в аналогичных условиях.

Огневые испытания проводились на испытательном полигоне «НИИ пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций» Министерства по чрезвычайным ситуациям РБ (пос. Светлая

роща, Борисовский р-н Минской обл.), согласно ГОСТ 30247.0-94 и ГОСТ 30247.1-94 в течение 90 минут под несущей нагрузкой в 100 т для обеих панелей СП-1 (контрольная) и СП-2 (с УНМ). Указанный уровень нагрузки взят с учетом возможностей участка испытательного полигона, предназначенного для испытаний вертикальных конструкций.

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЯЖЕЛОГО КОНСТРУКЦИОННОГО БЕТОНА

Основные результаты анализа и обобщения экспериментальных данных о влиянии отечественных углеродных наноматериалов на прочностные, упруго-деформативные и эксплуатационные свойства и характеристики тяжелого конструкционного бетона (на примере бетона с базовой прочностью ~100...110 МПа) приведены в таблице 3.

Таблица 3

Характеристики и свойства тяжелого бетона с УНМ-1

Наименование свойств и характеристик бетона	Ед. изм.	Показатель уровня свойств (характеристик) бетона		Прирост показателя, %
		Без УНМ	С УНМ-1 0,05% от МЦ	
1	2	3	4	5
1) прочность на сжатие (в 28 суток)	МПа	67,4	76,9	+14,1
1.1 мелкозернистый бетон				
1.2 высокопрочный бетон (состав № 1 по табл. 1)	МПа	107,8	122,0	+13,2
2) прочность на растяжение при изгибе (мелкозернистый бетон)	МПа	8,22	10,20	+15,6
3) прочность на осевое растяжение (раскалывание образцов: мелкозернистого бетона/ бетона состава по п. 1.2)	МПа	2,20	2,73	+24,1
		4,55	5,68	+24,8
4) призмная прочность высокопрочного бетона (состав по п. 1.2)	МПа	82,0	88,9	+8,4

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5
5) модуль упругости статический (состав по п. 1.2, подвижность марок П1...П5)	ГПа	47,3...45,0	48,5...46,4	+(2...3)
6) коэффициент Пуассона (состав по п. 1.2)	Дол. Ед.	0,22	0,20	-9,1
7) усадка (в % к 28 суткам (состав по п. 1.2, подвижность марок П1...П5)	%	0,01075... 0,011725	0,010750... 0,01705	-
8) водопоглощение по массе	%	4,0	3,6	-10,0
8.1 мелкозернистый бетон				
8.2 бетон прочностью на сжатие $f_{cm,28} \sim 60...70$ МПа		3,15	3,07	-2,5
$f_{cm,28} \sim 140...150$ МПа		1,10	1,02	-7,3
9) воздухо-, водонепроницаемость высокопрочного бетона: — для $f_{cm,28} \sim 100...110$ МПа;	m_c , г/см ³ (марка)	77,5 (W18);	85,0 (W18);	-
— для $f_{cm,28} \sim 140...150$ МПа		144,0 (>W20)	150,0 (>W20)	-
10) водо- и солестойкость высокопрочного бетона (снижение прочности бетона после циклических испытаний) — для $f_{cm,28} \sim 100...110$ МПа;	%	7,8	6,2	20,5
— для $f_{cm,28} \sim 140...150$ МПа		4,0	3,4	15,0
11) морозостойкость высокопрочного бетона состава по п. 1.2 в солевой среде	марка	F500	F500	-
12) коррозионное состояние арматуры (состав по п. 1.2) для подвижности марок П1...П5 при введении УНМ-1 (0,05...0,1)% от МЦ	I , Мк А/см ²			
12.1 для водной среды		До 2,5	До 2,0	В обоих случаях менее 5,0
12.2 после 20 циклов в 5% растворе NaCl		До 3,6	До 2,8	
13) огнестойкость при испытании панелей из высокопрочного бетона состава п. 1.2 (3300×3000×150) мм в течение 90 мин, под нагрузкой 1000 кН	испытания	Выдержал	Выдержал	-

1	2	3	4	5
13.1 температура прогрева с противоположной от огня стороны	°С	125	109	–
13.2 прогиб по вертикальной оси	%	8	4	–
13.3 образование сквозных трещин	–	нет	нет	–

Из результатов экспериментальных исследований очевидна общая закономерность повышения качественных характеристик тяжелого конструкционного бетона (мелкозернистого и содержащего крупный заполнитель (традиционный и кубовидный гранитный щебень)) при введении в его состав добавки углеродного наноматериала «УНМ-1».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в бетон углеродного наноматериала «УНМ-1» в дозировке $\sim 0,05\%$ от массы цемента обеспечивает существенное улучшение качественных характеристик конструкционных тяжелых бетонов (мелкозернистого и с крупным заполнителем) разного уровня прочности на сжатие: от 40...60 МПа, до 100...150 МПа, включая прочностные, упруго-деформативные и эксплуатационные характеристики и свойства бетона.

Экспериментально установлено, что под влиянием «УНМ-1» прочностные характеристики мелкозернистого тяжелого (цементно-песчаного) бетона в 28-суточном возрасте возрастают: до $\sim 14\%$ прочность на сжатие, до $\sim 16\%$ прочность при изгибе, до $\sim 24\%$ прочность на осевое растяжение и срез (определены на основе испытаний раскалыванием), а также на $\sim 10\%$ снизилось водопоглощение бетона по массе. При этом больший (в 1,5 раза) рост прочности бетона (как мелкозернистого, так и бетона с крупным заполнителем) на осевое растяжение, например, в сравнении с ее ростом при изгибе, подтверждает правомерность исходной гипотезы о нано-, микроармировании структуры цементного камня в бетоне одно- и многослойными трубчатым углеродным наноматериалом, что является основой данного явления.

Выявлены закономерности развития усадочных явлений в высокопрочном бетоне (прочностью 100...110 МПа) в зависимости от консистенции бетонной смеси (от марки П1 до марки П5) и влияния вещества УНМ на этот процесс и величину усадки. Подтверждена известная тенденция роста усадки бетона с повышением пластичности бетонной смеси, вплоть до консистенции «литой» (П5), характерная как для «рядового» по прочности, так и для высокопрочного бетона. Выявлено, что введение $\sim 0,05\%$ «УНМ-1» от МЦ в бетон (как мы считаем, за счет ранее установленного повышения плотности цементного камня) снижает усадку на $\sim (5...6)\%$ в первые сутки твердения и до 2% к проектному возрасту. Следовательно, понижает отрицательный эффект от «непроявившейся» и микроусадки, т.е. уменьшает количество будущих центров концентрации напряжений при «работе» бетона под нагрузкой, способствуя росту его прочности.

Определено, что введение в высокопрочный бетон (классов С80/95–С90/105 по СТБ 1544–2005 или классов С 90/105–С 100/115 по СТБ EN206–1–2011, прочностью 110...150 МПа) добавки «УНМ-1» в дозировке $\sim 0,05\%$ от МЦ сопровождается незначительным (на $2...3\%$) ростом модуля упругости бетона, который, на наш взгляд, взаимосвязан с повышением плотности и прочности бетона под влиянием этой добавки. Влияние собственно вещества УНМ, элементарные частицы которого «встраиваются» в структуру кристаллогидратных новообразований, может снизить модуль упругости бетона, что подтверждают экспериментальные данные при увеличении дозировки «УНМ-1» сверх оптимальной (до 0,1 от МЦ, т.е. в два раза). Снижение в последнем случае модуля упругости бетона составило: $(46,4–44,8):46,4 \times 100 = 3,45\%$ для образцов из литой бетонной смеси (марки П5).

Выявлено, что добавка УНМ способствует снижению до $(6...7)\%$ водопоглощения по массе высокопрочного бетона (при исходных $W_m \sim (1,1...2,0)\%$); повышает сопротивление бетона проникновению воздуха до: $(84–77,2):85 \times 100 = 8,82\%$, при обеспечении его водонепроницаемости марок: $W \geq 18$; существенно повышает водно-коррозионную (в солях NaCl и Na_2SO_4) устойчивость бетона, а также способствует росту его морозостойкости (соответствующей для бетона прочностью $f_{cm,28} \geq 100$ МПа марке «F500», установленной

в солевой (NaCl) среде, и превышает марку «F1000» для бетона общестроительного назначения), а также повышает защитную способность бетона по отношению к стальной арматуре.

Прямыми испытаниями на огнестойкость бетона в изделиях (плиты размерами 3300×3000×150 мм) выявлена положительная роль углеродного наноматериала, введенного в состав бетона в оптимальной дозировке (0,05% УНМ-1 от МЦ), проявившаяся в следующем соотношении показателей (по ГОСТ 30247.0–94 и ГОСТ 30247.1-94) при огневом воздействии, в течение 90 минут под нагрузкой на панель 1000 кН (100 т): локальная температура (с противоположной от огня стороны) – $T_{\text{лок}} = 125^{\circ}\text{C}$ без УНМ и $T_{\text{лок}} = 109^{\circ}\text{C}$ с УНМ; прогиб по вертикальной оси – $L \sim 8\%$ без УНМ и $L \sim 4\%$ с УНМ; потеря устойчивости не было у обеих панелей, и обе они выдержали испытания в целом («пределных состояний» (по терминологии данных испытаний) не обнаружено).

Кроме этого, был произведен поиск наиболее оптимального способа введения УНМ в цементные бетоны с позиций равномерного распределения малых дозровок его по объему приготавливаемой бетонной смеси. Решение этой задачи было реализовано различными приемами: через водные дисперсии с водой затворения; с цементом, после совместного высокоинтенсивного перемешивания; с мелким заполнителем для бетона – песком, а также с химической добавкой в бетон (сульфатом натрия Na_2SO_4 (СН)) или комплексной, включающей добавку суперпластификатор (С-3) и сульфат натрия.

Экспериментально установлено, что при тщательной реализации указанных приемов эффективность введения УНМ в цементные бетоны, отраженная в росте прочности бетона, практически одинакова.

Однако наиболее эффективный вариант введения УНМ, особенно в «рядовые» по прочностным свойствам характеристик бетоны, – это введение его в составе комплексной химической добавки на стадии приготовления бетонной смеси, т.к. эффективность от введения УНМ дополняется эффектами от снижения начального водосодержания за счет пластифицирующего компонента, повышения темпа роста прочности в начальный период твердения бетона (и в естественных условиях, и при прогреве) за счет ускорителя твердения, а также эффективности собственно вещества УНМ.

С целью минимизации затрат на компоненты (с позиции стоимости) добавки, содержащей углеродный наноматериал (УНМ-1), в комплексной химической добавке, получившей название «УКД-1» (углеродсодержащая комплексная добавка), использованы широко применяемые в строительной практике суперпластификатор «С-3» и ускоритель твердения – сульфат натрия (Na_2SO_4). Добавка готовится в сухом (порошкообразном) виде путем высокоинтенсивного механического смешивания компонентов. На начальной стадии совмещаются порошкообразный сульфат натрия и УНМ-1, затем вводится порошкообразное вещество добавки «С-3». Стабильная адсорбционная «фиксация» частиц УНМ на поверхности зерен сульфата натрия обеспечивает последующее равномерное распределение вещества УНМ в воде затворения и далее в бетоне.

По данным ОАО «Завод сборного железобетона – Борисов» применение добавки «УКД-1» в дозировке (0,75...1,0) % от массы цемента позволило на 10 % снизить расход цемента и сократить до 2 ч (вместо 4 ч и более, т. е. в 2 раза и более) подачу пара при тепловой обработке (одновременно понизив её температуру до $\sim 50...55^\circ\text{C}$) с соответствующим экономическим эффектом, который составляет разницу между снижением затрат за счет экономии цемента и тепла и стоимостью добавки на 1 м^3 бетона в сумме $\sim 50...55$ тыс. бел. руб (5,0...5,5 ден. бел. руб). Это свидетельствует о вполне приемлемой экономической эффективности данной добавки, содержащей отечественный структурированный углеродный наноматериал.

Обобщение результатов всей совокупности экспериментов о влиянии вещества УНМ-1 на физико-технические характеристики и свойства тяжелого конструкционного бетона, отраженное данными таблицы 3, свидетельствует о стабильном и достаточно высоком эффекте его применения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ebbesen, T.W. Large-scale synthesis of carbon nanotubes / T.W. Ebbesen, P. M., Ajayan // Nature.–1992.–Vol. 358, № 6383.–P. 220–222.

2. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature.– 1991.–Vol. 354, № 6348.–P. 56–58.
3. Mintimire, J.W. Are fullerene tubules metallic? / J.W. Mintimire, B.I. Dunlap, C.T. White // Phys. Rev. Lett.– 1992.–Vol. 68, № 5.–P. 631–634.
4. Krätschmer, W. Solid C₆₀: a new form of carbon / W. Krätschmer, Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos & Donald R. Huffman // Nature.– 1990.–Vol. 347, № 6291.–P. 354–358.
5. Yamada, K. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer / K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara, M. Matsuhisa // Cement and Concrete Research.– 2000.–V. 30.– № 2.–P. 197–207.
6. 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.–С. 22–29.
7. 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.– 2010.– № 1–2.–С. 3–10.
8. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // Успехи физических наук.– 1997.–Т. 167.– № 9.–С. 945–972.
9. Лещинский, М.Ю. Испытания бетона: Справочное пособие / М.Ю. Лещинский.–М.: Стройиздат.– 1980.– 360 с.
10. Рябчиков, П.В. Составы и свойства высокопрочного бетона, содержащего углеродные наноматериалы / П.В. Рябчиков, В.Д. Якимович, Э.И. Батяновский. // Проблемы современного бетона и железобетона: сб. науч. трудов / Министерство архитектуры и строительства Республики Беларусь. РУП «Институт БелНИИС»; редкол. М.Ф. Марковский (председатель) [и др.].–Минск: издатель А.Н. Вараксин, 2014.– № 6.–С. 343–359.

REFERENCES

1. Ebbesen T. W., Ajayan P. M. (1992). Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*. 1992. Vol. 358. No. 6383. pp. 220–222.
2. Iijima S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991.–Vol. 354.No. 6348. pp. 56–58.
3. Mintimire J. W., Dunlap B. I., White C. T. (1992). Are fullerene tubules metallic? *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 68.No.5. pp. 631–634.
4. Krätschmer W., Lamb D. Lowell, Fostiropoulos K. & Huffman R. Donald (1990). Solid C60: a new form of carbon. *Nature*. 1990. Vol. 347.No. 6291. pp. 354–358.
5. Yamada K., Takahashi T., Hanehara S., Matsuhisa M. (2000). Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*. 2000. V. 30. No. 2. pp. 197–207.
6. Batyanovskiy E. I., Ryabchikov P. V., Yakimovich V. D. *Stroitel'naya nauka i tekhnika*. 2009. № 3. pp. 22–29. (rus)
7. Batyanovskiy E. I., Krauklis A. V., Samtsov P. P., Ryabchikov P. V., Samtsov P. P. *Stroitel'naya nauka i tekhnika*. 2010. № 1–2. pp. 3–10. (rus)
8. Eletskiy A. V. *Uspehi fizicheskikh nauk*. 1997. Vol. 167. No 9. pp. 945–972. (rus)
9. Leshchinskiy M. Ya. *Ispytaniya betona: Spravochnoe posobie* [Concrete Testing: A Reference Guide]. Moscow: Stroyizdat, 1980. 360 p. (rus)
10. Ryabchikov P. V. *Sostavy i svoystva vysokoprochnogo betona, soderzhashchego uglerodnye materialy* [Compositions and properties of high-strength concrete, containing carbon nanomaterials] / P. V. Ryabchikov, V. D. Yakimovich, E. I. Batyanovskiy // *Problemy sovremennogo betona i zhelezobetona: sb. nauch. Trudov / Ministerstvo arkhitektury i stroitelstva Respubliki Belarus. RUP «Institut BelNIIS»; red. tol. M. F. Markovskiy (predsedatel) [i dr.]*. – Minsk: izdatel A. N. Varaksin, 2014. Vol. 6. pp. 343–359. (rus)

Статья поступила в редколлегию 22.11.2016.