

УДК 691.3

Перцев Виктор Тихонович

доктор технических наук, профессор

E-mail: perec_v@mail.ru

Воронежский государственный технический университет

Адрес организации: 394006, Россия, г. Воронеж, ул. 20-лет Октября, д. 84

Перова Надежда Сергеевна

кандидат технических наук, старший научный сотрудник

E-mail: gon4arn@yandex.ru

Леденев Андрей Александрович

кандидат технических наук, старший научный сотрудник

E-mail: ledenoff@mail.ru

Загоруйко Татьяна Викторовна

кандидат технических наук, преподаватель

E-mail: tzagoruiiko@mail.ru

ВУНЦ ВВС Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А.

Гагарина

Адрес организации: 394064, Россия, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, д. 54А

Влияние наноструктурирующих компонентов на характеристики цементного камня и свойства высокопрочных и термостойких бетонов

Аннотация

Постановка задачи. Цель исследования – выявить влияние наноструктурирующих компонентов на характеристики цементного камня и свойства высокопрочных и термостойких бетонов. Полученные результаты позволят научно обоснованно подойти к получению высокопрочных и термостойких бетонов.

Результаты. Основные результаты исследования состоят в получении количественных структурных характеристик цементного камня высокопрочного бетона, модифицированного углеродными нанотрубками, а также бетона повышенной термостойкости, включающего природные шунгитовые углеродные компоненты, имеющие фуллереноподобную наноструктуру. Исследования на микро- и наноуровне показали определяющую роль наноструктурирующих компонентов в формировании структуры и обеспечении свойств бетонов. Полученные данные позволили расширить представления о механизмах структурообразования цементного камня и научно обоснованно подойти к разработке бетонов со специальными свойствами.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в получении высокопрочных и термостойких бетонов, модифицированных наноструктурирующими компонентами. Практическая реализация полученных бетонов заключается в их использовании в двухслойных железобетонных конструкциях, включающих несущий слой из высокопрочного бетона и огнезащитный слой из термостойкого бетона для зданий и сооружений, к которым предъявляются повышенные требования по несущей способности и устойчивости при огневом воздействии.

Ключевые слова: наноструктурирующие компоненты, цементный камень, структурные характеристики, высокопрочный бетон, термостойкий бетон.

Введение

Современное строительство невозможно представить без массового применения бетона и железобетона в гражданском промышленном секторе, в том числе при возведении зданий и сооружений военного назначения. В настоящее время существует необходимость получения высокопрочных бетонов, бетонов с высокой ранней прочностью, с высокой морозостойкостью, водонепроницаемостью, а также специальных видов бетонов повышенной термостойкости для огнестойких конструкций. Расширение области практического применения таких бетонов связано со строительством сложных и ответственных объектов, к которым предъявляются повышенные требования:

уникальные высотные здания и сооружения, большепролетные мосты и тоннели, защитные сооружения военного назначения и др.

Получение бетонов с улучшенными характеристиками невозможно без комплексного применения химических, минеральных, органоминеральных, а также наноструктурирующих компонентов, применение которых, за счет направленного структурообразования на нано- и микроуровнях, дает возможность получить высокопрочные и специальные термостойкие бетоны, значительно превосходящие по своим свойствам существующие аналоги.

Для модифицирования структуры и получения бетонов с улучшенными характеристиками эффективными материалами являются углеродные нанотрубки, нановолокна, природные фуллерены – шунгит, шунгизит, шунгитовый углерод, наночастицы аморфного микрокремнезема и другие наноразмерные добавки [1-7]. Эффективность применения углеродных нанотрубок, представляющих собой полые цилиндрические однослойные или многослойные образования диаметром 0,4-100 нм (рис. 1а), а также микро- и наночастиц шунгитовых пород, имеющих фуллереноподобную структуру, в которой атомы углерода расположены в вершинах правильных пятиугольников (рис. 1б), обусловлена особенностями их строения и проявлением свойств в гетерогенных цементных системах.

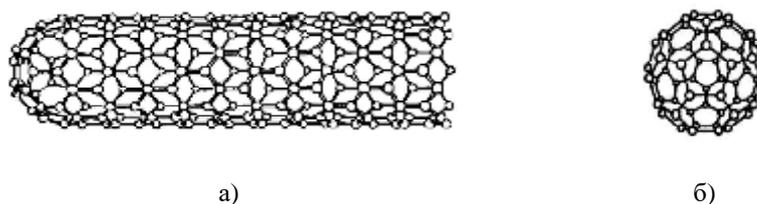


Рис. 1. Схематическое изображение моделей однослойной нанотрубки (а) и молекулы природного фуллерена шунгитовых пород (б) [8, 9]

Формирование структуры с наноразмерными частицами существенно отличается от поведения классических цементных систем. При их использовании роль границ раздела фаз и межфазных явлений существенно возрастает. В таких системах структурообразующая роль наноразмерных частиц, связана с проявлением их роли как зародышей – центров кристаллизации, эффективной подложки и центров зонирования новообразований, наноармирующих элементов цементного камня [1-7, 10]. Вместе с тем, механизмы формирования структур цементного камня и бетона, модифицированного наноструктурирующими компонентами, остаются малоизученными. Вследствие высокой поверхностной энергии частиц, характерными процессами являются агрегирование, самоорганизация и формирование фрактально-кластерных структур. Это требует применения новых методов дезагрегации и распределения таких частиц в структуре бетона. При этом, немаловажными резервами повышения прочности бетонов является совершенствование контактной зоны и поверхности раздела между заполнителем и цементным камнем на микро- и наноуровне, а также повышение плотности за счет изменения характера порового пространства. В связи с этим более глубокие исследования характеристик цементного камня, модифицированного наноструктурирующими добавками, с целью получения высокопрочных бетонов являются актуальными.

Для бетонов повышенной термостойкости, актуальным направлением является применение новых видов термо- и жаростойких заполнителей и наполнителей. Кроме того, так как термостойкость бетона во многом зависит от его теплопроводности и способности передавать теплоту по всему объему, важным является применение компонентов, обеспечивающих синхронное снижение теплопроводности при огневом воздействии. В данном случае эффективными могут быть бетоны, в состав которых входит шунгит, особенностью которого является способность вспучиваться при нагреве. Выбор шунгита также обусловлен его свойствами, определяющимися уникальной наноструктурой и составом, включающим до 30 % шунгитового углерода, до 70 % силикатных материалов в виде мелкодисперсного кварца 1-10 мкм и других элементов. Наличие в углеродистом

веществе шунгитовых пород природных фуллереноподобных наноструктурных элементов размером 10-30 нм (рис. 1б) предопределяет его высокую активность в окислительно-восстановительных реакциях, высокую адгезию, совместимость с вяжущими, что позволяет создавать новые композиционные материалы со специальными свойствами.

Дальнейшие детальные исследования и оценка характеристик цементного камня, модифицированного наноструктурирующими компонентами, позволят расширить представления о механизмах формирования структуры высокопрочного бетона, модифицированного нанотрубками; определить роль шунгитовых наполнителей, имеющих фуллереноподобные наноструктуры, в изменении свойств и формировании структуры бетонов повышенной термостойкости при высокотемпературном воздействии; оценить взаимосвязь структурных характеристик цементного камня на микро- и наноуровне со свойствами высокопрочного и термостойкого бетонов.

Методология исследований, сырьевые материалы

В данной работе представлены обобщенные результаты оценки характеристик высокопрочных и термостойких бетонов, модифицированных наноструктурирующими компонентами. Были изучены состав, структура и свойства контактной зоны цементного камня, характер связей и морфология кристаллов цементного камня, параметры порового пространства и другие характеристики. Полученные данные позволили научно обоснованно подойти к управлению процессами структурообразования и получению бетонов со специальными свойствами.

В качестве наноструктурирующих частиц цементного камня высокопрочных бетонов применяли углеродные нанотрубки серии «Таунит», длиной до 200 нм, наружным диаметром 20-70 нм, внутренним диаметром 5-10 нм. С целью дезагрегации и изменения физико-химических свойств поверхности углеродных нанотрубок было осуществлено их модифицирование посредством окисления по ранее разработанной методике [10]. Дозировка модифицированных нанотрубок составляла 0,1 % от массы цемента. Для дополнительного диспергирования углеродных нанотрубок их применяли в комплексе с поверхностно-активным веществом – пластифицирующей добавкой С-3, дозировкой 0,5 % от массы цемента.

Для получения бетонов повышенной термостойкости основополагающим компонентом являлся молотый шунгит. Дисперсионный анализ показал, что основная масса частиц шунгита характеризуется размером менее 0,315 мм (табл. 1), что предопределяет его высокую поверхностную активность в процессах структурообразования цементного камня.

Таблица 1

Зерновой состав шунгита

Остаток	Остатки на ситах (% по массе)					Проход через сито № 016 (% по массе)
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	
частный	6,2	5,3	6,8	12,7	45,4	23,6
полный	6,2	11,5	18,3	31,0	76,4	-

Для исследования микро- и наноструктурных характеристик цементного камня высокопрочного бетона и бетона повышенной термостойкости применяли комплекс физико-химических методов. Структуру цементного камня и бетона изучали с помощью сканирующего микроскопа Scanning Electron Microscope «JEOL JSM-6380LV». Элементный состав цементного камня в контактной зоне определяли с помощью энергодисперсной приставки INCA energy 25. Оптические исследования структуры цементного камня и бетона проводили на установке, включающей микроскоп BIOLAM и цифровой фотоаппарат Olympus SP-500 UZ. Гранулометрический состав тонкодисперсных частиц шунгита определяли с использованием лазерного анализатора частиц FRITISH. Микротвердость контактной зоны цементного камня определяли с помощью прибора ПМТ-3. Пористость и термостойкость бетона определяли по стандартным методикам, регламентированным ГОСТами.

Оценка структурных характеристик и свойств высокопрочных бетонов

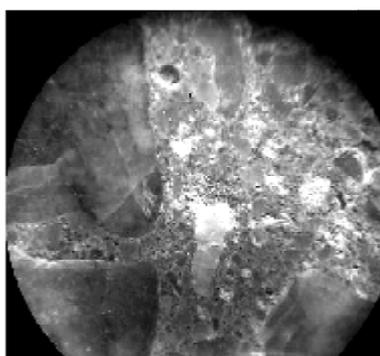
Результаты физико-механических испытаний показали, что применение модифицированных углеродных нанотрубок в комплексе с суперпластификатором С-3 позволяет значительно повысить плотность и прочность цементного камня [10] (табл. 2). Как и предполагалось, нанотрубки, являясь центрами кристаллизации, изменяют кинетику физико-химических процессов в твердеющей цементной системе. В возрасте 3-х суток прочность модифицированного цементного камня составила 65 МПа, что на 20 % выше прочности контрольного состава без добавок. К 28 суткам твердения прочность цементного камня увеличилась до 40 % и составила 108 МПа, что говорит об увеличении числа и площади фазовых контактов. Также установлено значительное увеличение микротвердости модифицированного цементного камня по сравнению с контрольным составом: в зоне контакта микротвердость увеличивается до 30 %, в объеме цементного камня до 25 %.

Таблица 2

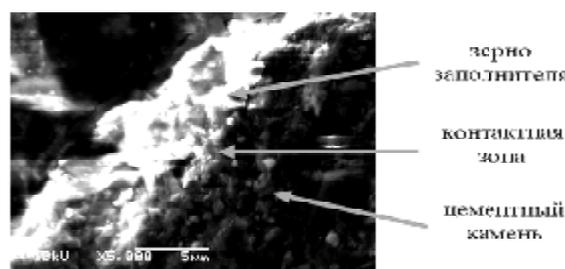
Физико-механические свойства цементного камня (В/Ц = 0,25)

Вид цементного камня	Плотность, кг/м ³	Прочность на сжатие, МПа		Микротвердость, кг/мм ²	
		3 суток	28 суток	в контактной зоне	в объеме цементного камня
контрольный состав без добавок	2080	53	82	406	420
с добавкой нанотрубки + С-3	2190	65	108	525	530

С применением комплексной добавки – нанотрубки + С-3 были получены высокопрочные бетоны, с прочностью на сжатие в возрасте 3-х суток 42 МПа, в возрасте 28 суток – 75 МПа. Микроскопические исследования показали взаимосвязь полученных результатов физико-механических испытаний цементного камня и бетона с его микроструктурой (рис. 2). Исследованиями контактной зоны на границе «цементный камень-заполнитель» установлено, что при введении комплексной добавки – нанотрубки + С-3, формируется слой повышенной плотности и прочности. Это способствует повышению микротвердости и улучшению механических свойств цементного камня и бетона.



а)



б)

Рис. 2. Макроструктура бетона $\times 25$ (а) и микроструктура $\times 5000$ (б) контактной зоны цементного камня и заполнителя с комплексной добавкой – нанотрубки + С-3 (иллюстрация автора)

Результаты определения пористости соотносятся с физико-механическими характеристиками модифицированного бетона: полный объем пор уменьшился на 25 % с 12,1 до 5,4 %, при этом относительное содержание микропор значительно увеличилось на 47 % с 0,26 до 0,55 % по сравнению с бетоном без добавок (табл. 3).

Таблица 3

Результаты сравнительной оценки пористости бетона

Вид бетона	Пористость бетона, %				
	Полный объем пор	Объем открытых капиллярных пор	Объем открытых некапиллярных пор	Объем условно-закрытых пор	Микропористость
тяжелый бетон без добавок	12,1	5,12	4,79	2,19	0,26
тяжелый бетон с добавкой – нанотрубки + С-3	5,4	3,86	1,20	0,34	0,55

Также установлено, что с применением комплексной добавки – нанотрубки + С-3, помимо улучшения физико-механических свойств, существенно увеличивается термостойкость высокопрочного бетона: при температуре 600 °С термостойкость повысилась с 3 до 7 циклов, при температуре 800 °С – с 1 до 3 циклов. При высокотемпературном воздействии модифицированные бетонные образцы сохранили целостность, без существенных трещин и сколов (рис. 3), что объясняется повышенной плотностью, уменьшением пористости и активным влиянием добавок углеродных нанотрубок на сохранение структуры и свойств.

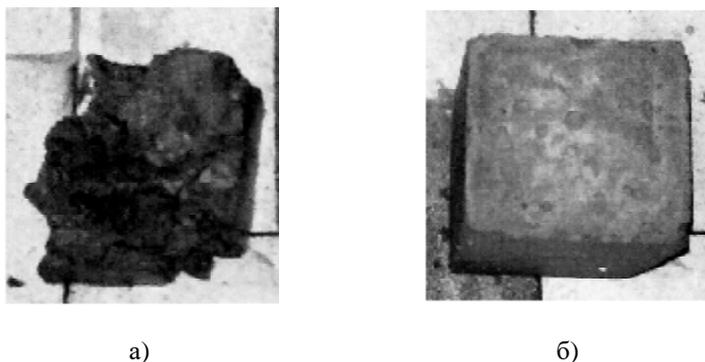


Рис. 3. Вид бетона после третьей теплосмены испытаний на термостойкость при 600 °С: а) тяжелый бетон без добавок; б) тяжелый бетон с комплексной добавкой – нанотрубки + С-3 (иллюстрация автора)

Таким образом, исследования характеристик цементного камня, модифицированного наноструктурирующими добавками, показали структурообразующую роль углеродных нанотрубок в формировании структуры и получении высокопрочных бетонов.

Оценка структурных характеристик и свойств термостойких бетонов

Для термостойких бетонов основополагающим этапом исследований явилось изучение структурных изменений и свойств при высокотемпературном воздействии (табл. 4). Установлено, что с увеличением температуры термостойкость бетона с применением шунгита значительно увеличивается по сравнению с контрольным составом мелкозернистого бетона: при 700 °С термостойкость повышается более чем в 5 раз, при 900 °С – в 6 раз, при 1100 °С – в 8 раз. Повышение термостойкости с ростом температуры сопровождается снижением плотности и теплопроводности термостойкого бетона до 30 % с 0,26 до 0,19 Вт/(м·°С) за счет вспучивания шунгита, что в условиях огневого воздействия будет способствовать замедлению скорости прогрева железобетонных конструкций [11].

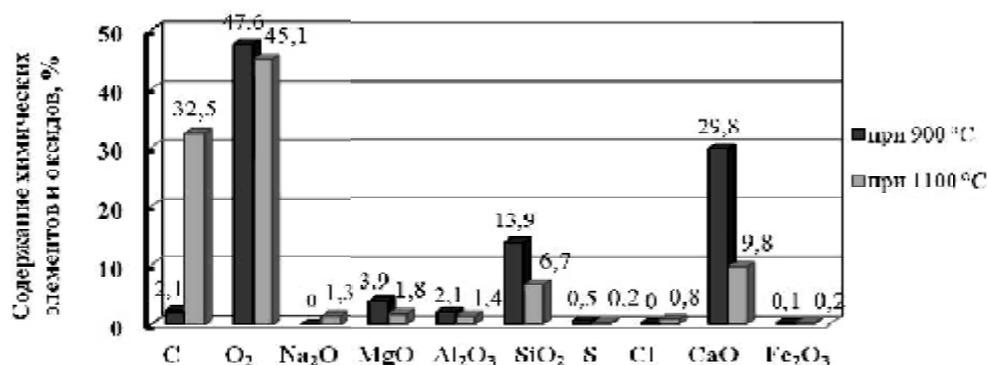


Рис. 5. Влияние высокотемпературного воздействия на изменение химического и элементного состава цементного камня в зоне контакта с зернами шунгита (иллюстрация автора)

Таким образом, результаты исследований показали возможность эффективного применения наноструктурирующих компонентов для получения высокопрочных и термостойких бетонов. Практическая реализация полученных многофункциональных бетонов со специальными свойствами заключается в возможности их применения для железобетонных конструкций, к которым предъявляются повышенные требования по несущей способности и устойчивости при огневом и ударно-волновом воздействиях. В частности, одним из перспективных направлений является разработка двухслойных железобетонных конструкций, включающих основной несущий слой из высокопрочного бетона и огнезащитный слой из бетона повышенной термостойкости.

Заключение

Представленные обобщенные результаты исследований структурных характеристик высокопрочного бетона, модифицированного углеродными нанотрубками, а также бетона повышенной термостойкости, включающего шунгитовые углеродные компоненты, имеющие фуллереноподобные наноструктуры, позволили расширить представления о механизмах структурообразования цементного камня и бетона на микро- и наноуровне. Установлена определяющая роль наноструктурирующих компонентов в формировании структуры высокопрочных бетонов, а также в структурных изменениях, происходящих при высокотемпературном воздействии в бетонах повышенной термостойкости. Полученные данные дают возможность научно обоснованно подойти к получению бетонов со специальными свойствами для строительства зданий и сооружений, к которым предъявляются повышенные требования по несущей способности и устойчивости при огневом и ударно-волновом воздействии.

Список библиографических ссылок

1. Баженов Ю. М., Фаликман В. Р., Булгаков Б. И. Наноматериалы и нанотехнологии в современной технологии бетонов // Вестник МГСУ. 2012. № 12. С. 125–133.
2. Королев Е. В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // Строительные материалы. 2014. № 11. С. 47–79.
3. Яковлев Г. И., Полянских И. С., Первушин Г. Н., Скрипкюнас Г., Пудов И. А., Карпова Е. А. Структурная модификация новообразований в цементной матрице дисперсиями углеродных нанотрубок и нанокремнеземом // Строительные материалы. 2016. № 1-2. С. 16–20.
4. Урханова Л. А., Буянтуев С. Л., Лхасаранов С. А., Кузнецова А. Ю. Использование фуллеренсодержащей добавки для улучшения свойств цемента и бетона // Строительные материалы. 2016. № 1-2. С. 32–37.

5. Chuah S., Pan Z., Sanjaan J. G., Wang C. M., Duan W. H. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from grapheme oxide. *Construction and Building materials*. 2014. Vol. 73. P. 113–124.
6. Jyoti Bharj, Sarabjit Singh, Subhash Chander, Rabinder Singh. Role of dispersion of multiwalled carbon nanotubes on compressive strength of cement. *International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering*. 2014. Vol. 8. № 2. P. 340–343.
7. Sakthieswarana N., Sureshb M. A study on strength properties for cement mortal added with carbon nanotubes and zeolite. *International Journal of Engineering and Computer Science*. 2015. Vol. 4. Is. 6. P. 12402–12406.
8. Мосин О. В. Новый природный минеральный сорбент – шунгит // *Сантехника*, 2011. № 3. С. 34–36.
9. Ткачев А. Г., Золотухин И. В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. М. : Машиностроение-1. 2007. 316 с.
10. Гончарова Н. С., Перцев В. Т., Власов В. В., Рудаков О. Б. Высококачественные бетоны на основе местных сырьевых материалов, модифицированные нанотрубками // *Научный вестник ВГАСУ*. 2012. № 2 (26). С. 46–54.
11. Леденев А. А., Перцев В. Т., Калач А. В., Загоруйко Т. В., Калач Е. В., Донец С. А. Управление огнестойкостью железобетонных конструкций вариатропной структуры // *Научно-теоретический журнал «Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова»*. 2016. № 4. С. 16–22.

Pertsev Victor Tihonovich

doctor of technical sciences, professor

E-mail: perec_v@mail.ru

Voronezh State Technical University

The organization address: 394006, Russia, Voronezh, 20-letia Oktiabria st., 84

Perova Nadezhda Sergeevna

candidate of technical sciences, senior staff scientist

E-mail: gon4arn@yandex.ru

Ledenev Andrey Aleksandrovich

candidate of technical sciences, senior staff scientist

E-mail: ledenoff@mail.ru

Zagorujko Tatyana Viktorovna

candidate of technical sciences, lecturer

E-mail: tzagoruiko@mail.ru

MESC AF N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy

The organization address: 394064, Russia, Voronezh, St. Bol'shevnikov st., 54a

Influence of nanostructuring components on characteristics of a cement stone and property of high-strength and heat-resistant concrete**Abstract**

Problem statement. The aim of the research – to reveal the influence of nanostructuring components on characteristics of a cement stone and property of high-strength and heat-resistant concrete. The received results will allow to approach to reception of high-strength and heat-resistant concrete reasonably scientifically.

Results. The main results of the study consist in reception of quantitative structural characteristics of a cement stone of the high-strength concrete modified carbon nanotubes, and also the concrete of the raised thermal stability including natural schungite carbon components, having fullerene nanostructure. Researches on micro- and nanolevel have shown defining role nanostructuring components in formation of structure and maintenance of properties of concrete. The obtained data have allowed to expand representations about mechanisms of structurization of a cement stone and to approach to working out of concrete with special properties reasonably scientifically.

Conclusions. The significance of the work results for the construction industry consists in reception of the high-strength and heat-resistant concrete modified nanostructuring by components. Practical realization of the received concrete consists in their use in the two-layer ferroconcrete designs including bearing layer from high-strength concrete and a fireproof layer from heat-resistant concrete for buildings and constructions to which increased requirements on bearing ability and stability are shown at fire influence.

Keywords: nanostructuring components, a cement stone, structural characteristics, high-strength concrete, heat-resistant concrete.

References

1. Bazhenov Ju. M., Falikman V. R., Bulgakov B. I. Nanomaterials and nanotechnologies in modern technology of concrete // Vestnik MGSU. 2012. № 12. P. 125–133.
2. Korolev E. V. Nanotechnology in material science. Analysis of achievements and current state // Stroitel'nye materialy. 2014. № 11. P. 47–79.
3. Jakovlev G. I., Poljanskih I. S., Pervushin G. N., Skripkjunas G., Pudov I. A., Karpova E. A. Structural modification of new formations in cement matrix using carbon nanotubes dispersions and nanosilica // Stroitel'nye materialy. 2016. № 1-2. P. 16–20.
4. Urhanova L. A., Bujantuev S. L., Lhasaranov S. A., Kuznecova A. Ju. Using the fullerene additive for improve the properties of cement and concrete // Stroitel'nye materialy. 2016. № 1-2. P. 32–37.
5. Chuah S., Pan Z., Sanjaan J. G., Wang C. M., Duan W. H. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from grapheme oxide. Construction and Building materials. 2014. Vol. 73. P. 113–124.
6. Jyoti Bharj, Sarabjit Singh, Subhash Chander, Rabinder Singh. Role of dispersion of multiwalled carbon nanotubes on compressive strength of cement. International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering. 2014. Vol. 8. № 2. P. 340–343.
7. Sakthieswarana N., Sureshb M. A study on strength properties for cement mortal added with carbon nanotubes and zeolite. International Journal of Engineering and Computer Science. 2015. Vol. 4. Is. 6. P. 12402–12406.
8. Mosin O. V. New natural mineral sorbent – chungite // Santehnika, 2011. № 3. P. 34–36.
9. Tkachev A. G., Zolotuhin I. V. Equipment and methods of synthesis of solid-state nanostructures. M. : Mashinostroenie-1. 2007. 316 p.
10. Goncharova N. S., Pertsev V. T., Vlasov V. V., Rudakov O. B. High quality concrete based on local raw materials modified with carbon nanotubes // Nauchnyj vestnik VGASU. 2012. № 2 (26). P. 46–54.
11. Ledenev A. A., Percev V. T., Kalach A. V., Zagorujko T. V., Kalach E. V., Donec S. A. Fire resistance control of reinforced concrete structures of variable structure // Nauchno-teoreticheskij zhurnal «Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova». 2016. № 4. P. 16–22.