

УДК 620.9.008

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ «УКД-1», СОДЕРЖАЩЕЙ
УГЛЕРОДНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ, НА ФИЗИЧЕСКИЕ И
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА**

**INFLUENCE OF THE CARBON NANOMATERIAL
CONTAINING ADDITION ADDITION "UKD-1" ON PHYSICAL
AND MECHANICAL PROPERTIES OF CEMENT**

Марко О.Ю., магистр техн. наук, ассистент, Корбут Е.Е., канд. техн. наук, доцент, («Белорусско-Российский университет», г. Могилев)

Marko Olga, Master in Engineering, assistant, Korbut E.E., Ph.D., senior lecturer (Belarusian-Russian University, Mogilev)

В материале статьи изложены результаты исследований влияния отечественной комплексной химической добавки, содержащей структурированный углеродный наноматериал и характеризующейся совмещенным (ускоряющим твердение и пластифицирующим) эффектом, на свойства цемента.

The results of researches of influence of complex chemical addition «UKD-1», that contains a traditional hardening accelerator and one more component that increases the concrete strength (in the form of domestic structured carbon nanomaterial) in the rational combination with a plasticizing component. This technology contributes to the temperature decrease and to the time reduction of the energy supply (heat) for the cement (the concrete) heating, at the same time it provides a high growth rate of the cement (the concrete) strength and its level in the project (28 days) and later. Using standard and original techniques it was demonstrated experimentally that efficiency of the examined addition (strength growth on compression on the 28th day on (15-40) %) is obvious.

Ключевые слова: комплексная химическая добавка, сульфат натрия, углеродный наноматериал, цемент, бетон, ускорение твердения.

Keywords: complex chemical additive, sodium sulfate, carbon

*Ефективні будівельні матеріали, їх властивості та технології
виготовлення*

nanomaterial, cement, concrete, hardening acceleration.

Развитие в последние годы технологии получения ультрадисперсных наноматериалов и, в частности, углеродных наноматериалов (УНМ) в Беларуси [1-3], понижение стоимости их производства поставило на повестку дня необходимость перехода от изучения их свойств к практическому применению [4-10]. Особенностью влияния УНМ на «цементные системы» является их эффективность при малых дозировках, соответствующих 0,0005...0,05 % от массы цемента. Решая проблему введения в бетон малых количеств твердофазного порошкообразного вещества установили, что одним из наиболее рациональных вариантов является предварительное совмещение их с иными твердофазными химически активными веществами – добавками в бетон, поверхность частиц которых «заряжена» отрицательно и способна адсорбционно удерживать вещество УНМ. В таком случае, при контакте с водой обеспечивается равномерное распределение его в объеме жидкости и приготавливаемого бетона. Введенное таким образом в бетон вещество УНМ будет дополнять эффективность добавки собственно проявляемым эффектом роста прочности цементного камня и бетона [6, 8-10]. В итоге была разработана, прошла установленную процедуру утверждения и в Беларуси освоен выпуск добавки для цементных бетонов и растворов с комплексным пластифицирующим и ускоряющим твердение эффектом – «УКД-1», содержащей в своем составе отечественный структурированный углеродный наноматериал. Следует отметить, что несмотря на значительную насыщенность современного рынка Беларуси химическими добавками для бетона, их совершенствование с позиций снижения трудовых, энергетических затрат в строительной отрасли и повышения качественных характеристик бетона, представляет собой актуальную и не теряющую со временем практической значимости задачу. Этой цели соответствует исследуемая добавка и проявляемая ей эффективность при твердении цемента, отраженная в материале настоящей статьи. С учетом того, что добавка «УКД-1» - это трехкомпонентное вещество, в исследованиях ставилась задача как оценки роли отдельных составляющих, так и влияния рационального сочетания их на свойства вяжущего, включая

структурно-морфологические изменения в продуктах гидратации портландцемента.

Влияние добавки на схватывание цемента.

Схватывание затворенного водой цемента (цементного теста) отражает процесс связывания жидкости частицами твердой фазы. В начальный период взаимодействия ее распределение в системе сольватных оболочек частиц (флоккул) цемента неравномерно и миграция воды связана с проявлением электростатических сил поверхности вяжущего. Со временем в системе «цемент-вода» развивается процесс гидролиза-гидратации, который сопровождается «выходом» в объем жидкой фазы элементарных частиц вяжущего. Они, в свою очередь, адсорбируют некоторое количество молекул воды, образуя собственную оболочку из ее тончайших слоев.

Углубление процесса гидратации вяжущего сопровождается постепенным связыванием воды твердой фазой как физически (адсорбция поверхностью) так и химическим путем (образование новых фаз – этtringита, гидроокиси кальция, гидроалюминатов кальция). С течением времени вся жидкость переходит из свободного в связанное состояние и взаимное расположение частиц твердой фазы (включая непрореагировавшие к этому времени «ядра» взаимодействующих с водой частиц цемента) фиксируется за счет появления в зонах «контакта» сольватных оболочек связей между накопившимися в жидкости элементарными частицами новых фаз (новообразованиями). Эти силы незначительны, но достаточны для того, чтобы цементное тесто утратило способность к пластическим деформациям, т.е. – схватилось, а его структура приобрела способность удерживать приданную форму.

Дальнейшее развитие процесса гидратации вяжущего сопровождается резким ускорением образования новых фаз, роста плотности их взаимной «упаковки» и прочности цементного камня. То есть явление схватывания – процесс формирования и становления коагуляционной структуры цементного теста, переходит в процесс твердения, который характеризуется постепенным образованием структуры кристаллогидратных новообразований из гидросиликатов, алюминатов и ферритов клинкерных минералов портландцемента [10, 11]. Следовало установить степень влияния на эти процессы

**Ефективні будівельні матеріали, їх властивості та технології
виготовлення**

добавки «УКД-1», включающей ускоряющий твердение цементного бетона и пластифицирующий компоненты в сочетании с ультрадисперсным твердофазным углеродным наноматериалом, т.к. для практической работы с бетоном необходимо знать период времени предшествующий схватыванию (когда бетонная смесь на портландцементе достаточно устойчиво сохраняет формовочные свойства) и называемый – индукционным.

Особенность комплексной добавки заключается в том, что ускоряющий твердение бетона компонент является «истинным» электролитом. Его ионы активно влияют на развитие (ускорение) процесса гидролиза клинкерных минералов, способствуют дезагрегации цементных флокулов, интенсифицируют процесс образования новых фаз [12, 14]. В результате сокращается продолжительность индукционного периода, ускоряется схватывание и потеря формовочных свойств бетонной смеси. Пластифицирующий компонент содержит в своем составе поверхностно-активные вещества, адсорбция молекул которых поверхностью вяжущего (при оптимальных дозировках – у ее «активных центров»), наоборот, приводит к торможению гидратационного процесса и увеличению сроков схватывания цементного теста и бетона. Влияние УНМ на сроки схватывания цемента согласно источнику [8] проявляется в незначительном (2...6 %) их сокращении.

Прочность и структурно-морфологические изменения в цементном камне.

Исследования возможных структурно-морфологических изменений в продуктах гидратации цемента под влиянием вещества добавки «УКД-1» выполнили на пробах (12 шт.) цементного камня, полученных измельчением его до порошкообразного состояния после испытаний образцов (20x20x20 мм) на прочность (сжатие).

В таблице 1 приведены данные (дозировка добавок – в % от массы цемента (МЦ)) этих испытаний (каждое значение – среднее не менее 6-ти образцов), из которых очевидна эффективность (рост прочности на сжатие в 28 сут. на (15...40) %) исследуемой добавки. Одновременно подтверждается взаимосвязь и взаимозависимость становления коагуляционной структуры цементного теста

(схватывание) с формированием и упрочнением кристаллогидратной структуры (твердение) цементного камня.

Таблица 1

Относительная прочность (%) образцов цементного камня

№ сос- тава	Расходы, г (% от МЦ)				K _{нг}	ΔВ, г	Условия твердения		Прочность в % от R ^u ₂₈ в возрасте, сут:			
	В	Ц	СН	СП			НВУ	в воде	1	3	7	28
1	102	400	-	-	0,255	-	+	-	50	81	92	100
2	102	400	1,0%	-	0,255	-	+	-	67	92	102	110
3	102	400	0,5%	-	0,255	-	+	-	66	90	97	107
4	80	400	-	0,5%	0,2	22	+	-	30	73	94	102
5	90	400	0,5%	0,5%	0,225	12	+	-	58	86	101	105
6*	102	400	-	-	0,255	-	+	-	52	87	93	101
7*	102	400	1,0%	-	0,255	-	+	-	67	89	99	104
8*	102	400	0,5%	-	0,255	-	+	-	66	86	99	103
9*	80	400	-	0,5%	0,2	22	+	-	35	78	94	101
10*	90	400	0,5%	0,5%	0,225	12	+	-	59	89	101	105
11*	102	400	-	-	0,255	-	-	+	57	88	94	103
12*	102	400	1,0%	-	0,255	-	-	+	68	89	101	109
13*	102	400	0,5%	-	0,255	-	-	+	67	88	100	105
14*	80	400	-	0,5%	0,2	22	-	+	37	80	95	107
15*	90	400	0,5%	0,5%	0,225	12	-	+	60	89	101	107
16	90	400	1%УКД-1		0,225	12	-	+	14	89	113	120
17	90	400	1%УКД-1		0,225	12	-	+	27	108	127	145

Примечания: *с нагревом за 1,5 часа до температуры 50°C и остыванием в бачке (~22 ч); № 16 – после хранения «УКД-1» в течение года в помещении, № 17 – 45...60 сут. после изготовления

Так, замедление схватывания цементного теста добавкой «СП» сопровождается снижением темпа роста прочности цементного камня, даже не смотря на уменьшение водоцементного отношения (количества воды затворения). С учетом повышения при этом плотности и непроницаемости цементного камня (основы долговечности бетона) очевидно, что наибольший совокупный эффект следует ожидать от комплексной добавки, в частности, такой как «УКД-1». Очевидно, что кратковременный разогрев цементного камня

**Ефективні будівельні матеріали, їх властивості та технології
виготовлення**

до температуры менее 50° С не оказывает существенного влияния на прочность в проектном (28 суток) возраста, одновременно повышая её в первые трое суток последующего твердения в нормально-влажных условиях (НВУ) и в воде. Это существенно, т.к. одним из условий эффективности малоэнергоёмкой технологии монолитного бетона является повышение темпа роста его прочности в начальный период для ускорения оборота опалубки и повышения темпов строительства при обеспечении требуемой проектной прочности бетона возводимых (устраиваемых) конструкций.

Рентгенофазовый анализ.

Результаты исследований проб затвердевшего цементного камня, полученного без введения добавок, содержащего ускоритель твердения (СН), комплексную добавку (СН+СП) и «УКД-1» (СН+СП+УНМ) свидетельствуют о том, что все пробы цементов имеют идентичный «фазовый» минералогический состав.

Запись дифрактограмм проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 при $\text{Cu } \alpha$ -излучении, напряжение на трубке 30 кV, ток 15мА. На основании анализа полученных данных можно сделать следующие выводы.

В рентгеновских спектрах всех проб присутствуют дифракционные отражения исходных клинкерных минералов: алита (C_3S); белита ($\beta\text{-C}_2\text{S}$); трехкальциевого алюмината (C_3A); и четырехкальциевого алюмоферрита (C_4AF). Причем интенсивность этих отражений уменьшается в пробах с добавками, что связано с их влиянием (углублением) гидролизно-гидратационных процессов в твердеющем цементном камне. При этом во всех составах наименьшее количество клинкерных минералов наблюдается при твердении образцов в воде (пробы №№ 11, 13, 15-17).

Кроме исходных минералов во всех пробах содержится портландит (Ca(OH)_2) и эттрингит ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Максимальное количество портландита (как отражение углубления гидратами C_3S и C_2S содержится в пробах №№ 11, 13, 15, которые твердели в воде («выдержка при $t = 50^\circ\text{C} - 1,5$ часа, затем твердение в воде»). Минимальное количество портландита содержится в пробах №№ 6, 8, 10 с режимом твердения: «выдержка при $t = 50^\circ\text{C} - 1,5$ часа, затем воздушно-сухие условия», отражая ухудшение условий гидратами цемента. Максимальное количество эттрингита ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) и тоберморитового геля (С-S-H(II), ксоротлента ($\text{C}_2\text{S}_5\text{H}$) и риверсайдита ($\text{C}_2\text{S}_5\text{H}_3$), гиллебрандита

(C_2S_3H) и гиролита ($C_2S_3H_2$), т.е. соединений – продуктов реакций клинкерных минералов с водой содержится в пробах № 16 и № 17 (содержащих добавку «УКД-1»).

Обобщение результатов рентгено-фазового анализа проб в сочетании с данными дериватографического анализа (разложением проб цементного камня при нагреве от 20 до 1000 °С), результаты которого для цементного камня, содержащего углеродный наноматериал, приведены в источниках [4, 6, 8], показывает следующее.

Во-первых, отсутствие химического взаимодействия углеродного наноматериала с продуктами гидролиза и гидратации клинкерных минералов, что подтверждается идентичностью фазового состава проб «чистого» цемента и содержащего добавку «УКД-1», а также выводами, сделанными в источниках [4, 6, 8] на основании дериватографии и рентгенофазового анализа проб цементного камня содержащего УНМ и без него. Во-вторых, наличие в комплексной добавке ускорителя твердения Na_2SO_4 способствует росту количества образующегося в цементном камне этрингита ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), гидрокристаллы которого в ~ 2,86 раза больше по объему, чем исходные составляющие его вещества и способствуют уплотнению структуры на ранней стадии твердения цементного камня. И в третьих, снижение содержания (отражений) клинкерных минералов в пробах, содержащих добавку УКД-1 по сравнению с пробами без добавки и с монодобавками СП и СН, свидетельствует о более глубоком развитии процессов гидролиза-гидратации цемента в присутствии добавки «УКД-1». Результатом является рост плотности и прочности цементного камня, а на этой основе (следует ожидать) и цементного бетона.

Вывод.

С учетом изложенного следует считать обоснованным вывод, сформулированный в источниках [4, 6, 8], о физической основе эффекта роста прочности цементного камня при введении в его состав ультрадисперсного УНМ. Обладая значительным потенциалом поверхности, частицы УНМ служат своеобразной «подложкой» (центрами кристаллизации) для ускоренного формирования кристаллогидратных новообразований в твердеющем цементном камне. А трубчатые УНМ, характеризующиеся размерами поперечных сечений меньше размеров пор новообразований (пор геля) и длиной, превышающей размеры образующихся гидрокристаллов, обеспечивают

*Ефективні будівельні матеріали, їх властивості та технології
виготовлення*

специфическое «наноармирование» формирующейся из них структуры цементного камня. Сочетание этих эффектов способствует повышению темпа роста и уровня прочности цементного камня и цементного бетона [9].

1. Zhdanok S.A. et al. Fifth ISTC Scientific Advisory Committee Seminar «Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology». St Petersburg, Russia, 27 – 29 May, 2002.

2. Жданок С.А., Крауклис А.В., Самцов П.П., Волжанкин В.М. Установка для получения углеродных наноматериалов. Пат. 2839.

3. Жданок С.А. и др. Плазмохимический реактор конверсии углеводородов в электрическом разряде. Пат. 3125.

4. Жданок С.А., Хрусталеv Б.М., Батяновский Э.И., Леонович С.Н. Нанотехнологии в строительном материаловедении: реальность и перспективы. Журнал «Вестник БНТУ» № 3, 2009. – С. 5-22.

5. Батяновский Э.И., Рябчиков П.В. Направления исследований эффективности графитных наноматериалов в тяжелом бетоне. Перспективы развития новых технологий в стр-тве и подготовке инж. кадров Республики Беларусь. Сборник трудов XV Межд. науч.-метод. семинара. Новополоцк ПГУ 27-28 ноября 2008. Том 2.

6. Батяновский Э.И., Рябчиков П.В., Якимович В.Д. Влияние углеродных наноматериалов на свойства цемента. XVI Межд. науч.-метод. Семинара/ Под общ. Ред. П.С. Пойты, В.В. Тура. – Брест: БрГТУ, 2009. – ч. 2. – С. 136.

7. Батяновский Э.И., Рябчиков П.В., Якимович В.Д. Нанотехнология и углеродные наноматериалы в строительном материаловедении. Журнал «Строительная наука и техника», № 3, 2009. – С. 22-29.

8. Батяновский Э.И., Крауклис А.В., Самцов Петр П., Рябчиков П.В., Самцов Павел П. Влияние углеродных наноматериалов на свойства цемента и цементного камня. Научно-технический журнал «Строительная наука и техника». - №1-2(28-29). – 2010. – С.3-10.

9. Батяновский Э.И., Якимович В.Д., Рябчиков П.В. Особенности технологии высокопрочного бетона на отечественных материалах, включая наноуглеродные добавки. Сборник материалов III международного симпозиума «Проблемы современного бетона и железобетона». – Минск, РУП «БелНИИС». – 2011-С.53-68.(Т.2).

10. Ахвердов И.Н. Высокопрочный бетон. – М.: Госстройиздат, 1961. – 106 с.

11. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. – М.: 1981. – 464 с.

12. Ратников В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989. – 186 с.

13. Тейлор К. Химия цемента. – Перевод с английского. – М.: МИР, 1986. – С. 418-429.