

На правах рукописи

Гончарова Надежда Сергеевна

*Н.С. Гончарова* -

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ  
И КОНТАКТНОЙ ЗОНЫ В СТРУКТУРЕ БЕТОНА  
С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК**

05.23.05 - Строительные материалы и изделия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

*ЯНВ 2014*



005544282

Воронеж - 2013

Работа выполнена на кафедре «Технологии строительных материалов, изделий и конструкций» в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный руководитель - **Перцев Виктор Тихонович**,  
доктор технических наук, профессор,

Официальные оппоненты: **Несветаев Григорий Васильевич**, доктор технических наук, профессор, Ростовский государственный строительный университет, кафедра технологии строительного производства, заведующий кафедрой

**Внуков Алексей Николаевич**, кандидат технических наук, Военный учебно-научный центр военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж), начальник 4-го научно-исследовательского отдела научно-исследовательского центра

Ведущая организация: **Липецкий государственный технический университет (г. Липецк)**

Защита состоится 27 декабря 2013 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.033.01 в Воронежском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ауд. 3220, тел. (факс): (473) 271-59-05.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Автореферат разослан 26 ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Власов Виктор Васильевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Бетон, как основной конструкционный материал, будет и в XXI веке играть главную роль в строительстве. В связи с этим всемерное улучшение его свойств, совершенствование технологии его изготовления, повышение экономичности возводимых из него конструкций имеет большое практическое значение. Требования к бетону возрастают в связи со строительством все более сложных объектов: высотных зданий, большепролетных мостов, высокоскоростных дорог и других сооружений. В настоящее время особенно остро стоит вопрос расширения использования бетонов с комплексом улучшенных показателей, обладающих высокой прочностью, низкой проницаемостью, повышенной морозостойкостью и долговечностью. Для расширения области их практического применения и обеспечения требуемой экономической эффективности необходимо такие бетоны производить, используя местные сырьевые материалы – именно такая цель ставится в данной работе.

Для получения высококачественных бетонов рекомендуются различные приемы и их сочетания: оптимизация составов, модифицирование микро- и макроструктуры, целенаправленное управление процессами формирования цементной матрицы и др. Новым и пока недостаточно изученным способом совершенствования структуры и свойств бетона является введение углеродных нанодобавок. Для успешного применения таких добавок требуется более глубокое знание механизма их влияния на процессы формирования структуры цементного камня и бетона, контактной зоны на границе раздела фаз «цементный камень – заполнитель».

Целью диссертационной работы является получение бетонов на основе местных сырьевых материалов с рациональным составом и улучшенными физико-механическими характеристиками с помощью комплексных добавок.

### Задачи исследования.

1. Дополнить известные теоретические положения о получении высококачественных бетонов представлениями о возможности управления их структурой и свойствами за счет использования комплексных добавок, содержащих модифицированные углеродные нанотрубки и суперпластификатор, и оптимизации составов.

2. Разработать методы модифицирования поверхности углеродных нанотрубок и методику исследования цементных систем с этими добавками.

3. Изучить влияние комплексных добавок, состоящих из модифицированных углеродных нанотрубок и суперпластификатора, на структуру и свойства цементного камня и бетона, зону контакта на границе «цементный камень – заполнитель» в бетоне.

4. Используя местные сырьевые материалы, оптимизировать составы и условия получения высококачественного бетона, содержащего комплексные добавки, состоящие из модифицированных углеродных нанотрубок и суперпластификатора.



#### Научная новизна работы:

- получены новые данные о влиянии комплексных добавок, содержащих модифицированные углеродные нанотрубки и суперпластификатор, на процессы раннего структурообразования цементных систем, структуру и свойства цементного камня и бетона;

- впервые показано эффективное влияние комплексных добавок, содержащих модифицированные углеродные нанотрубки и суперпластификатор, на прочность контактной зоны «цементный камень – заполнитель» в бетоне;

- разработана методика модифицирования поверхности углеродных нанотрубок, исследования цементных систем и зон контакта «цементный камень – заполнитель» в бетоне, содержащих эти добавки.

#### Теоретическая и практическая значимость работы:

- дополнены теоретические положения получения высококачественных бетонов на основе местных сырьевых материалов за счет применения комплексной добавки, содержащей модифицированные углеродные нанотрубки и суперпластификатор, представлениями о возможности управления структурой цементного камня и упрочнения контактной зоны на границе «цементный камень-заполнитель» и структурой бетона оптимизацией составов;

- разработаны методы модифицирования поверхности углеродных нанотрубок для применения в бетонах;

- доказана перспективность получения высококачественных бетонов на основе местных сырьевых материалов, оптимизации составов и применения комплексных добавок, в состав которых входят модифицированные углеродные нанотрубки и суперпластификатор;

- разработаны технологические рекомендации получения на основе местных сырьевых материалов бетонов высокой эффективности, содержащих комплексные добавки и имеющих скорректированный гранулометрический состав заполнителей;

- получен экономический эффект от практического применения высококачественного бетона, заключающийся в улучшении свойств железобетонных изделий.

Методология и методы исследования. Задачи, поставленные в работе, решались с помощью реализации системного подхода. Осуществлено по масштабное совершенствование структуры цементного камня и бетона, содержащих углеродные нанотрубки от нано- к макроуровню, от уровня нанотрубки к уровню изделия.

При исследованиях реализовывались методические приемы, которые позволили изучить микроструктуру цементного камня, контактной зоны с помощью атомно-силового сканирующего микроскопа «Jeol jsm-6380LV», микротвердость в контактной зоне с помощью микротвердомера ПМТ-3, решить вопросы качественного перемешивания с помощью смесителя «Турбула» и другого современного оборудования.

Внедрение результатов. Результаты диссертационной работы прошли опытно-промышленную проверку в условиях Воронежского ОАО «Завод желе-

зобетонных конструкций». Выпущена опытная партия железобетонных изделий (дорожных плит) в количестве 12 м<sup>3</sup>.

Методические разработки и результаты исследований использованы в учебном процессе при выполнении курсовых проектов по дисциплинам: «Основы научных исследований и технического творчества», «Технология бетонов, строительных изделий и конструкций» студентами специальности «Производство строительных изделий и конструкций»; «Планирование и организация эксперимента» студентами специальности «Стандартизация и сертификация», НИР студентов строительного факультета Воронежского ГАСУ.

Достоверность результатов работы обеспечена методически обоснованным комплексом испытаний цементных систем с применением стандартных средств измерений и современных методов научных исследований; использованием статистической обработки полученных результатов; опытными испытаниями и их положительными практическими результатами, коррелирующимися с данными ранее выполненными исследованиями.

Апробация работы. Основные положения и результаты исследований доложены и обсуждены: на третьей международной научно-практической конференции «Бетон и железобетон в третьем тысячелетии» (Ростов-на-Дону, 2004 г.); на V международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии» (Тула, 2004 г.); на конференции «Нанотехнологии – производству-2005» (Фрязино, 2005 г.); на третьей международной научно-технической конференции «Наука, техника и технология XXI века», (Нальчик, 2007 г.); на XXXVI межвузовской научно – технической конференции «Молодежь и XXI век», (Курск, 2008 г.); на 64-й всероссийской научно-практической конференции «Инновации в сфере науки, образования и высоких технологий», (Воронеж, 2009 г.); на научно-практических конференциях профессорско-преподавательского состава Воронежского государственного архитектурно - строительного университета (Воронеж, 2004 – 2012 гг.) с участием представителей исследовательских, проектно-конструкторских и строительных организаций.

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 10 научных публикациях, в том числе в двух статьях, опубликованных в рецензированных журналах; получен патент на изобретение № 2345968 «Композиция для получения строительного материала».

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 разделов, основных выводов; изложена на 165 страницах, из них 129 страниц машинописного текста, содержит 64 рисунка, 36 таблиц, список литературы из 131 наименования и 4 приложений.

Автор защищает:

- разработанную методику модифицирования поверхности углеродных нанотрубок, исследования цементного теста и цементного камня, зоны контакта «цементный камень – заполнитель» в бетоне, содержащих эти добавки;



- научные и экспериментальные результаты, раскрывающие особенности влияния модифицированных углеродных нанотрубок на процессы раннего структурообразования цементного теста, на структуру и свойства цементного камня и бетона;

- результаты экспериментальных исследований влияния комплексных добавок, состоящих из модифицированных углеродных нанотрубок и суперпластификатора С-3, на прочность контактной зоны на границе «цементный камень – заполнитель»;

- результаты исследования свойств бетона со скорректированным гранулометрическим составом заполнителей и комплексными добавками, состоящими из модифицированных углеродных нанотрубок и суперпластификатора С-3;

- рациональные составы и практические рекомендации изготовления эффективного высококачественного бетона с усовершенствованной структурой и упрочненной контактной зоной на границе «цементный камень-заполнитель».

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, приведены цель и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость результатов работы, приведены защищаемые положения, данные апробации и результаты внедрения.

В разделе 1 представлен анализ научно-технической литературы по вопросу современного уровня развития технологии и условий получения высококачественного бетона, путей совершенствования его структуры, упрочнения зоны контакта на границе «цементный камень-заполнитель»; свойств углеродных нанотрубок при различных способах их получения, целесообразности и особенностей их применения в качестве добавок-модификаторов в цементных бетонах.

Научно-практической основой создания высококачественных бетонов являются исследования в области технологии бетонов, выполненные Ю.М. Баженовым, С.С. Каприеловым, В.И. Калашниковым, Г.В. Несветаевым и другими отечественными учеными, показывающие основные направления практического получения таких бетонов.

Применение добавок нового поколения – наномодификаторов, дает возможность более эффективно и целенаправленно влиять на формирование структуры цементного камня и бетона, регулировать их качественные характеристики. Наиболее перспективными из наномодификаторов применительно к бетонам являются углеродные нанотрубки, поскольку они обладают рядом замечательных характеристик, включая высокую прочность, жесткость, ударную вязкость, химическую стойкость, теплопроводность, электропроводность.

Теоретические и экспериментальные результаты исследований по улучшению эксплуатационных свойств цементных бетонов, содержащих углеродные нанотрубки, отражены в работах П.Г. Комохова, Е.В. Королева,

А.Н. Пономарева, Ю.В. Пухаренко, Г.И. Яковлева и других ученых. Полученные данные свидетельствуют о том, что введение наноразмерных частиц для управления процессами структурообразования цементных систем связано с проявлением их роли как зародышей - центров кристаллизации, эффективной подложки и центров зонирования новообразований, наноармирующего элемента цементной матрицы и т.п. Вместе с тем, механизмы формирования структур гидратного твердения при воздействии углеродных нанотрубок остаются малоизученными. В связи с этим более глубокие исследования в данном направлении являются актуальными.

В основу диссертации положена рабочая гипотеза по которой предполагается возможность получения высококачественного бетона с заданными свойствами: прочностью не менее М600, морозостойкостью не менее F400, водонепроницаемостью не менее W12, истираемостью не более 0,4 г/см<sup>2</sup> путем последовательного помасштабного совершенствования структуры цементного камня, контактной зоны с помощью комплексных добавок, состоящих из модифицированных углеродных нанотрубок и суперпластификатора С-3, и структуры бетона путем оптимизации составов.

**В разделе 2** представлены методики модифицирования поверхности углеродных нанотрубок и исследования структуры и свойств цементных систем, их содержащих, зон контакта на границе «цементный камень - заполнитель» в бетоне. Приведены характеристики применяемых сырьевых материалов для получения высококачественных бетонов.

В работе реализован системный подход и проведено помасштабное совершенствование структуры цементного камня, контактной зоны с помощью комплексных добавок, содержащих углеродные нанотрубки, суперпластификатор, и структуры бетона путем оптимизации состава (табл. 1).

В работе использовались следующие сырьевые материалы: портландцемент ЦЕМ I 42,5Н (ГОСТ 31108-2003) производства ОАО «Осколцемент» с минералогическим составом: алит (C<sub>3</sub>S) - 61,41 %, белит (C<sub>2</sub>S) - 16,82 %, трехкальциевый алюминат (C<sub>3</sub>A) - 8,67 %, четырехкальциевый алюмоферрит (C<sub>4</sub>AF) - 13,1 %; кварцевый песок (ГОСТ 8736-93) Тамбовского (M<sub>кр</sub> = 2,04), Стрелецкого (M<sub>кр</sub> = 3,6), Хохольского (M<sub>кр</sub> = 4,2) месторождений Воронежской области с пустотностью в пределах 35 - 37 %; щебень гранитный (ГОСТ 8267-93) ОАО «Павловск-гранит» фракции 5-10 мм.

Добавка пластифицирующая - сухой суперпластификатор С-3, состоящий из смеси натриевых солей продуктов конденсации нафталинесульфокислот с формальдегидом, лигносульфонатом и сульфатом натрия, удовлетворяющий требованиям ТУ 6-36-0204229-625.

В качестве добавки - наномодификатора было принято решение использовать углеродные нанотрубки, которые, по данным П.Г. Комохова, Е.В. Королева, Ю.В. Пухаренко, Г.И. Яковлева и других ученых способны влиять на процессы структурообразования цементных систем и получения прочного цементного камня.



Схема «конструирования» структуры и свойств высококачественного бетона на основе местных сырьевых материалов

Масштабные уровни структуры	Входные параметры	Выходные параметры
МАКРО-УРОВЕНЬ (более $10^{-1}$ м)	- режимы перемешивания бетонной смеси, формования и твердения бетона	- свойства готовой продукции; - материальные затраты; - энергетические затраты
МЕЗО-УРОВЕНЬ ( $10^{-4}$ - $10^{-1}$ м)	- granulometрия и форма частиц заполнителя; - свойства поверхности частиц заполнителя; - плотность упаковок частиц заполнителей	- структура и свойства бетона: плотность, прочность, морозостойкость, водонепроницаемость, истираемость
МИКРО-УРОВЕНЬ ( $10^{-7}$ - $10^{-4}$ м)	- дисперсность цемента; - количественное соотношение твердой и жидкой фаз; - природа и свойства поверхности твердой фазы	- структура и свойства цементного камня и контактной зоны на границе «цементный камень-заполнитель» в бетоне, содержащих модифицированные нанотрубки и суперпластификатор
НАНО-УРОВЕНЬ ( $10^{-9}$ - $10^{-7}$ м)	- свойства углеродных нанотрубок модифицированных и немодифицированных; - свойства суперпластификатора	- структура микропористости и свойства цементного сростка

Углеродные нанотрубки - это полые цилиндрические объекты, у которых боковая поверхность сложена из шестигульников аналогично гексагональной кристаллической решетке графита, а торцы представлены половинками фуллеренов. Их структура зависит от способа сворачивания графитового листа: кресельная, зигзагообразная, хиральная. Насыпная плотность углеродных нанотрубок колеблется в пределах от 0,6 до 0,8 г/см<sup>3</sup>, истинная плотность - 2 г/см<sup>3</sup>. Модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает 10<sup>12</sup> Па, прочность на разрыв 4,5·10<sup>9</sup> Па, дипольный момент - более 5000 Дебай.

В работе использовались углеродные нанотрубки, полученные при дуговом распылении графита с катализатором YNi, длиной до 500 нм, наружным диаметром 10-15 нм, внутренним диаметром 1-2 нм; - серии «Таунит», полученные Тамбовским ООО «НаноТехЦентр» при пиролизическом разложении углеродсодержащего газа с катализатором Ni - MgO, длиной до 2000 нм, наружным диаметром 20-70 нм, внутренним диаметром 5-10 нм.

Исследования процессов раннего структурообразования проводились на свободноуложенных системах без дополнительных механических воздействий через 15 мин после затворения цемента водой.

Структура цементного камня и бетона изучалась в возрасте 28 суток твердения в нормальных условиях (температура 20 ± 2 °С, влажность 100 %). Ис-



следования выполнялись с использованием сканирующего электронного микроскопа разрешающей способностью до 5 нм.

Физико-механические характеристики контактной зоны на границе «цементный камень-заполнитель» в бетоне оценивались по показателю микротвердости при помощи прибора ПМТ-3, позволяющего сочетать оптические наблюдения с одновременным определением микротвердости цементного камня в микрообъемах. Микротвердость определялась как в контактной зоне, так и в прилегающем к ней участке цементного камня.

«Конструирование» плотных упаковок частиц заполнителя на мезоуровне структуры бетона осуществлялось компьютерным моделированием методом приближения Вороного-Делоне.

Кинетика твердения цементного камня и бетона изучалась на образцах в возрасте 3, 7, 14 и 28 суток. Физико – механические характеристики образцов бетона определялись в соответствии с требованиями ГОСТ 18105-86, ГОСТ 10180-90, ГОСТ 12730.1-78, ГОСТ 12730.4-78, ГОСТ 10060.0-95, ГОСТ 10060.2-95, ГОСТ 12730.5-84, ГОСТ 13087-81, ГОСТ 24544-81, термостойкость – по ГОСТ 20910-09.

Достоверность полученных результатов испытаний оценивалась статистическим показателем при вероятности 0,95.

**В разделе 3** приведены данные о формировании структуры углеродных нанотрубок в воде, результаты модифицирования поверхности углеродных нанотрубок, о влиянии комплексной добавки, состоящей из модифицированных углеродных нанотрубок и поверхностно-активного компонента на процессы раннего формирования структуры свободноуложенных цементных систем, на структуру и прочность цементного камня, контактной зоны на границе «цементный камень – заполнитель».

Исследования систем «углеродная нанотрубка-вода» показали, что характерным свойством нанотрубок является их агрегирование в воде. На рис. 1. представлены фрактальные агрегаты углеродных нанотрубок, сформированные через 15 мин и 72 ч пребывания их в воде.

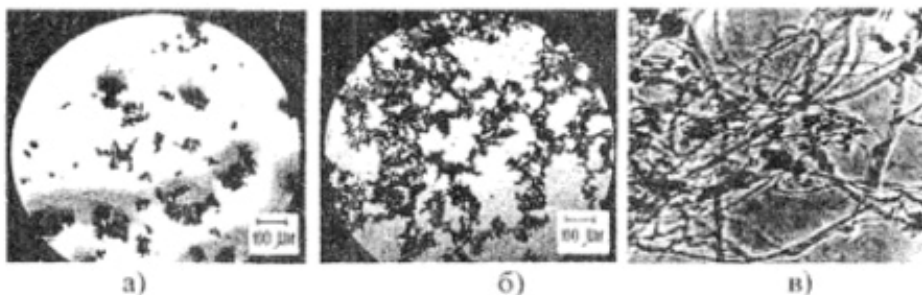


Рис. 1. Структура системы «углеродные нанотрубки - вода» после смешивания с водой: а) через 15 мин (x100); б) через 72 ч (x100); в) через 72 ч (x30000)

Установлено, что введение в цементное тесто немодифицированных углеродных нанотрубок в широком диапазоне дозировок снижает прочность цементного камня во все сроки твердения, включая 28 суток (рис. 2). Причем, чем дозировка нанотрубок больше, тем прочность цементного камня ниже.

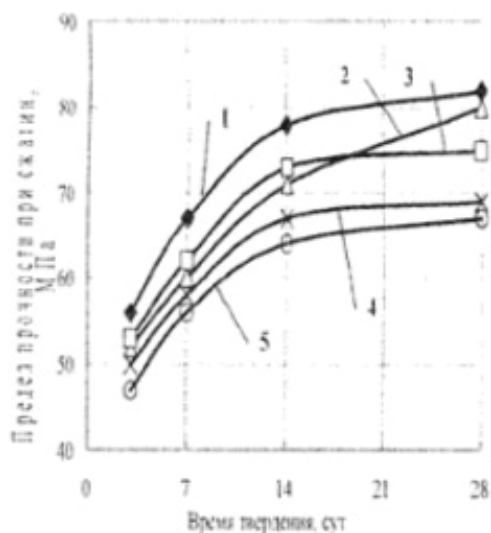


Рис. 2. Кинетика твердения цементного камня с добавкой немодифицированных углеродных нанотрубок (В/Ц = 0,25):  
 1 - без добавок;  
 с добавкой от массы цемента: 2 - 0,1 % нанотрубок; 3 - 0,2 % нанотрубок; 4 - 0,4 % нанотрубок; 5 - 0,6 % нанотрубок

методике. Время воздействия кислой среды составляло одни сутки, после чего осуществлялось промывание нанотрубок водой и их высушивание.

Виды сформировавшихся структур модифицированных углеродных нанотрубок в воде представлены на рис.3.

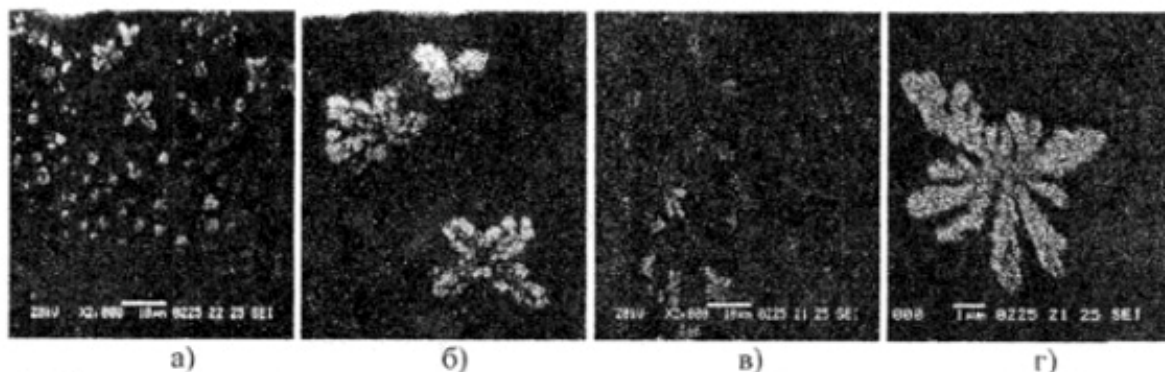


Рис. 3. Структура модифицированных углеродных нанотрубок в воде после обработки в кислых средах: а)  $\text{HNO}_3$  (x2000); б)  $\text{HNO}_3$  (x10000); в)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  (x2000); г)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  (x10000)

Отмечается наличие лишь небольших агрегатов углеродных нанотрубок. Введение суперпластификатора С-3 в водный раствор с модифицированными нанотрубками позволяет усилить эффект диспергации нанотрубок и осуществить комплексное воздействие. При этом введение суперпластификатора С-3 повышает подвижность цементных систем, снижает водоцементное отношение.

Согласно положениям химии привитых поверхностных соединений, развитых в работах Г.В. Лисичкина, Н.П. Нестеренко и др. ученых, дезагрегация углеродных материалов возможна посредством модифицирования их поверхности при ее окислении и придания поверхности гидрофильных или гидрофобных свойств. Окисление в водных растворах сильных окислителей –  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  приводит к образованию кислородсодержащих групп. Такой способ модифицирования поверхности представляется правомерным и для углеродных нанотрубок, что и было реализовано в работе. С целью модифицирования поверхности углеродные нанотрубки подвергались воздействию 10 %-ных водных растворов кислот: азотной и смеси кислот серной и азотной в соотношении 1:1 по разработанной мето-



Исследования структуры цементно-водных систем с комплексными добавками, в состав которых входят модифицированные углеродные нанотрубки в количестве 0,1 % от массы цемента и суперпластификатор С-3 в количестве 0,2 % от массы цемента, показали, что через 15 мин после их приготовления формируется более плотная структура с меньшим объемом пор по сравнению с эталоном - системой без добавок (рис. 4). Самая плотная структура получена при В/Ц = 0,25.

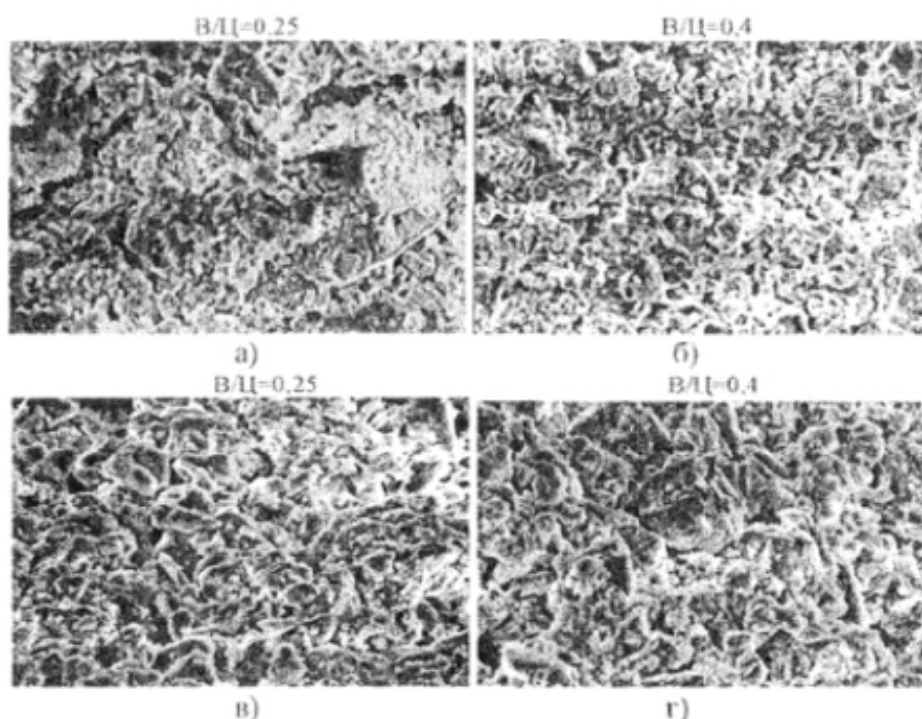


Рис. 4. Структуры свободноуложенных цементно-водных систем без добавок и с добавкой модифицированных углеродных нанотрубок (x1000): а), б) «цемент-вода»; в), г) «цемент-вода-модифицированные углеродные нанотрубки»

Структура цементного камня в возрасте 28 суток нормального твердения с комплексной добавкой по сравнению с цементным камнем без добавки существенно различается (рис 5).

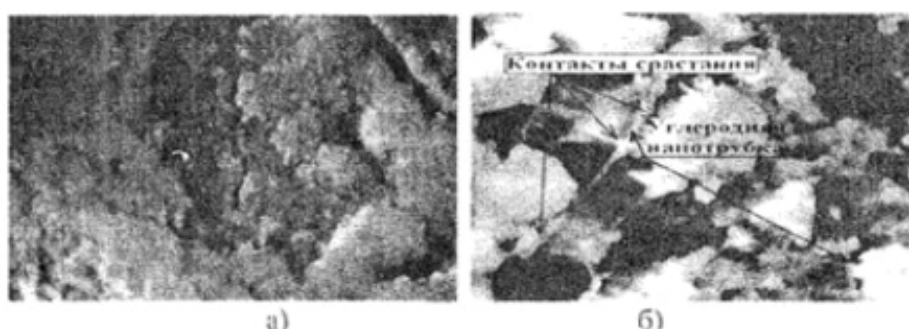


Рис. 5. Структура цементного камня в возрасте 28 суток нормального твердения (В/Ц =0,25) (x10000): а) без добавок; б) с добавкой 0,1 % модифицированных углеродных нанотрубок и 0,2 % С-3 от массы цемента

В цементном камне с добавками наблюдается увеличение числа контактов срастания и направленная кристаллизация частиц новообразований: углеродные нанотрубки «как бы обрастают» этими частицами, при этом исходный диаметр нанотрубок увеличивается в 5 и более раз. То есть углеродная нанотрубка выполняет роль подложки, что подтверждается электронными снимками. Продукты гидратации притягиваются к нанотрубке, наблюдается увеличение числа контактов срастания, и это доказывается результатами испытаний плотности, проницаемости. Прочность нанотрубки огромна, нанотрубка является как центром уплотнения и упрочнения, так и фактически выполняет роль микроармирующего элемента.

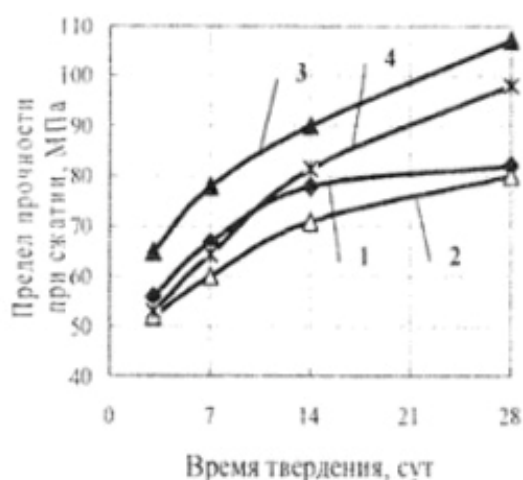


Рис. 6. Кинетика твердения цементного камня без добавок и с комплексной добавкой (В/Ц = 0,25):

1 - без добавок;

с добавкой от массы цемента: 2 - 0,1% немодифицированных нанотрубок; 3 - 0,1% нанотрубок после обработки водным раствором азотной кислоты и добавкой 0,2% С-3; 4 - 0,1% нанотрубок после обработки водным раствором смеси серной и азотной кислот и добавкой 0,2% С-3

заполнитель» установлено, что при введении комплексных добавок, состоящих из модифицированных углеродных нанотрубок и суперпластификатора С-3, формируется слой повышенной плотности и прочности (рис. 7). Микротвердость в этом слое увеличивается на 30%, а в объеме цементного камня - на 25% по сравнению с эталоном (табл. 2).

Введение модифицированных углеродных нанотрубок изменяет кинетику твердения цементного камня. Установлено, что в начальные сроки твердения цементного камня (от 2-х до 7-ми суток) с добавками углеродных нанотрубок, модифицированных в водном растворе азотной кислоты, наблюдается прирост прочности на 20% по сравнению с эталоном - цементным камнем без добавок. В дальнейшем этот прирост увеличивается до 40% к 28 суткам твердения, и прочность цементного камня достигает 108 МПа (рис. 6).

В цементном камне с углеродными нанотрубками, модифицированными смесью водных растворов серной и азотной кислот, приращение прочности на 25% по сравнению с эталоном наблюдается после 28 суток твердения.

Исследованиями контактной зоны на границе «цементный камень-





а) б)  
Рис. 7. Структура контактной зоны цементного камня на границе с зерном щебня (x5000): а) без добавок; б) с комплексной добавкой

Таблица 2

Микротвердость цементного камня и контактной зоны с комплексной добавкой (28 суток нормального твердения)

Комплексная добавка с содержанием компонентов в % от массы цемента		Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	
модифицированные углеродные нанотрубки	С-3	в контактной зоне	в объеме цементного камня
-	-	406	420
-	0,2	430	424
0,10	0,2	525	530
0,05	0,2	518	522
0,01	0,2	490	500

Более высокие значения показателя микротвердости получены при содержании в составе комплексных добавок модифицированных углеродных нанотрубок в количестве 0,1 % от массы цемента. Такие дозировки модифицированных углеродных нанотрубок реализовывались в дальнейших исследованиях.

**В разделе 4** приведены результаты корректировки гранулометрического состава заполнителей; создания плотных упаковок частиц заполнителя; изучения влияния добавок модифицированных углеродных нанотрубок и суперпластификатора С-3, составляющих комплексную добавку, на структуру и физико-механические свойства мелкозернистого бетона для получения железобетонных изделий, а также данные исследований комплекса физико-механических свойств полученного бетона.

Сущность «конструирования» плотных упаковок дисперсно-зернистых частиц методом приближения Вороного - Делоне заключается в последовательном заполнении частицами межзернового пространства, когда на каждом последующем этапе осуществляется заполнение этого пространства частицами меньшего размера (рис. 8).

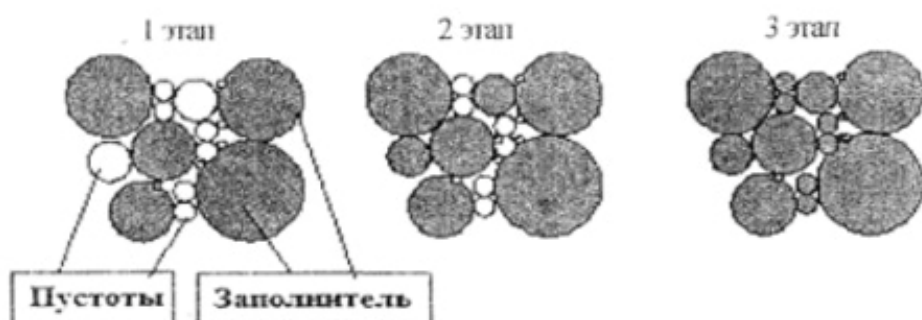


Рис 8. Модель этапов «конструирования» плотных упаковок частиц заполнителя

Универсальное распределение для частиц малых размеров, обеспечивающее создание плотной упаковки дисперсно-зернистой системы, которое практически не зависит от величины и начального распределения частиц, имеет вид:

$$m(r) \sim r^{-D+2},$$

где  $m(r)$  - массовое распределение частиц по размерам;  $r$  - усредненный радиус частиц, мм;  $D$  - показатель фрактальной размерности структуры.

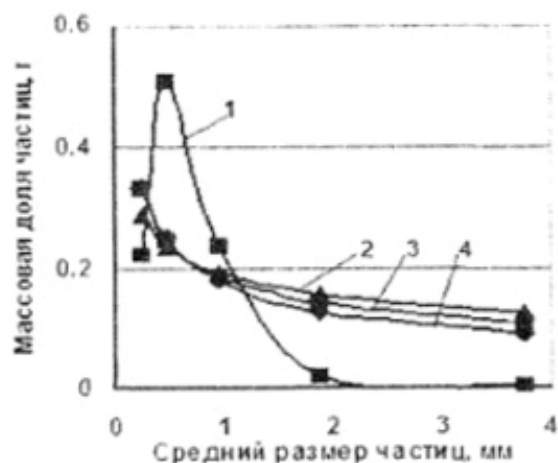


Рис 9. Распределение частиц песка по размерам  
1-природной granulometрии ( $M_{xp}=2,04$ );  
2, 3, 4 - со скорректированной granulometрией после оптимизации при  $D=2,3; 2,5; 2,7$

рождения ( $M_{xp} = 2,04$ ) имеет вид близкий к нормальному (рис. 9, кривая 1). Представленная на рис. 9 (кривые 2 – 4) практическая реализация метода Вороного – Делоне позволяет скорректировать granulометрический состав песка Тамбовского месторождения при различных показателях фрактальной размерности  $D$ . Установлено, что максимальная плотность системы будет достигаться при показателе фрактальности  $D = 2,5$ , что обеспечивается повышением плотности упаковок частиц песка в 1,25 раза. Аналогичные данные были получены и на песках других месторождений. Повышение плотности упаковки заполнителя создает условия для уплотнения цементного теста, что обеспечивает более интенсивный рост прочности цементного камня и, соответственно, бетона в установленные сроки.

Установили оптимальную величину фрактальной размерности  $D$  для получения системы с минимальной пустотностью и максимальной плотностью.

Увеличение плотности упаковки таких систем обеспечивается тем, что в пустотах, имеющихся между крупными зернами песка, без их раздвижки помещаются более мелкие частицы.

Исследовали плотности упаковок частиц песков природной, а затем скорректированной granulометрии с показателем фрактальности структуры  $D$  в интервале от 2,3 до 2,7. Кривая распределения частиц природного кварцевого песка Тамбовского месторождения



Используя скорректированный гранулометрический состав заполнителей (с размерами частиц песка от 0,16 мм до 5 мм), запроектирован состав мелкозернистого бетона с комплексной добавкой, содержащей 0,1 % модифицированных углеродных нанотрубок и 0,5 % суперпластификатора С-3. Состав бетона на 1 м<sup>3</sup> следующий: расход цемента 600 кг, песка - 1600 кг.

Структуры полученного мелкозернистого бетона в возрасте 28 суток и после двух лет нормального твердения представлены на рис. 10.

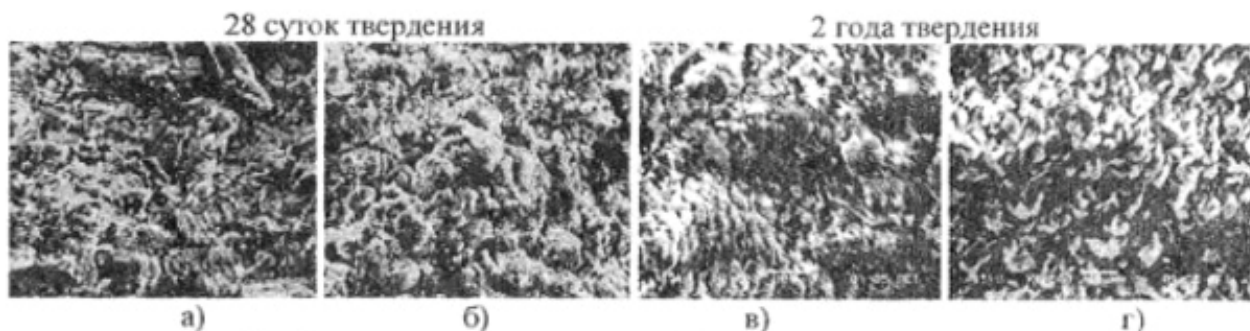


Рис. 10. Структура мелкозернистого бетона различного срока твердения с комплексными добавками и скорректированной гранулометрией песка (x1500): а), в) без добавок; б), г) с модифицированными углеродными нанотрубками 0,1% и С-3 - 0,5 % от массы цемента

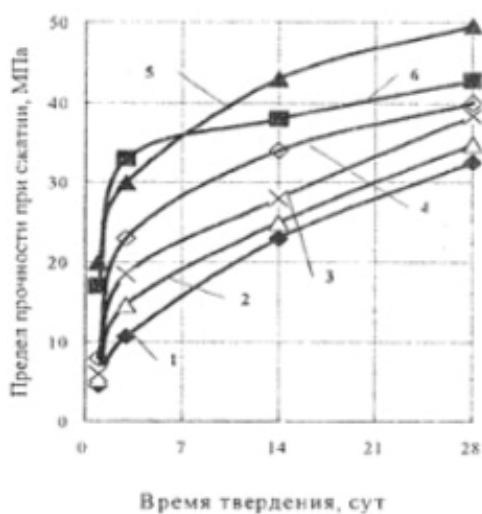


Рис. 11. Кинетика твердения мелкозернистого бетона без добавок, с комплексными добавками и скорректированной гранулометрией песка:

1 - без добавок;

с добавкой от массы цемента: 2 - 0,5 % С-3; 3 - 0,035 % нанотрубок и 0,5 % С-3;

4 - 0,05 % нанотрубок и 0,5 % С-3; 5 -

0,1 % нанотрубок и 0,5 % С-3; 6 -

0,2 % нанотрубок + 0,5 % С-3

модифицированных углеродных нанотрубок и 0,5 % суперпластификатора С-3, имели прочность в 3 раза выше прочности эталонного образца. К 28 суткам

Сравнение сформированных структур бетона показало, что к 28-суточному сроку твердения бетон с комплексной добавкой отличается упорядоченной зернистой структурой с более высокой плотностью за счет скорректированной гранулометрии песка, введения углеродных нанотрубок и суперпластификатора, позволяющих увеличить плотность цементного камня за счет «как бы» его стесненного состояния. Повышение плотности структуры наблюдалось и в последующие два года твердения. Наличие таких структур предопределило получение бетона с улучшенными физико – механическими характеристиками при применении комплексных добавок.

Установлено, что такой бетон имеет высокие прочностные показатели (рис. 11). Исследования кинетики твердения бетона показало, что в возрасте первых трех и семи суток твердения бетоны с комплексной добавкой, содержащей 0,1 %

модифицированных углеродных нанотрубок и 0,5 % суперпластификатора С-3, имели прочность в 3 раза выше прочности эталонного образца. К 28 суткам

твердения прочность таких бетонов в 1,7 раза (на 55 %) больше, чем у эталона и составляет 50 МПа и более.

Используя данные исследований контактной зоны и мелкозернистого бетона на песке фракции от 0,16 до 5 мм, был запроектирован состав мелкозернистого бетона со щебнем фракции 5-10 мм с применением комплексной добавки. Оптимальное соотношение песка и щебня оценивали по плотности упаковки частиц. При показателе фрактальной размерности песка  $D = 2,5$  оно составляет П:Щ = 1:1,35. Расход сырьевых материалов на  $1\text{ м}^3$  тяжелого бетона представлен в табл. 3, кинетика твердения бетона – на рис. 12.

Таблица 3

Расход материалов на  $1\text{ м}^3$  бетонной смеси мелкозернистого бетона со щебнем фракции 5-10 мм

Номер состава бетона	Цемент ЦЕМ I 42,5Н, кг	Песок, <sup>1)</sup> кг	Щебень фракции 5-10 мм, кг	Комплексная добавка с содержанием компонентов в % от массы цемента		В/Ц
				модифицированные углеродные нанотрубки	С-3	
1 (без добавок)	500	740	1000	-	-	0,42
2 (0,5 % С-3)	500	740	1000	-	0,5	0,34
3 (0,1% нанотрубок и 0,5 % С-3)	500	740	1000	0,1	0,5	0,31

Примечание: 1) - песок имеет скорректированный гранулометрический состав

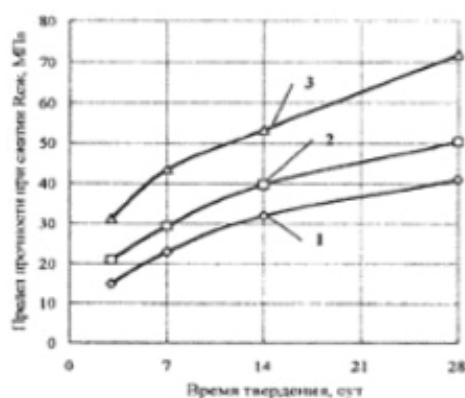


Рис. 12. Кинетика твердения мелкозернистого бетона без добавок, с комплексными добавками и со скорректированной гранулометрией заполнителей:  
1 - без добавок;  
с добавкой от массы цемента: 2 - 0,5 % С-3; 3 – 0,1 % модифицированных нанотрубок + 0,5 % С-3

В табл. 4 представлены данные определения показателей пористости полученного бетона. Сравнение результатов испытаний показало, что полный объем пор в мелкозернистом бетоне с комплексными добавками и скорректированной гранулометрией заполнителей со щебнем фракции 5-10 мм (табл. 3, состав 3) уменьшился на 25 % с 7,3 до 5,4 %, при этом относительное содержание микропор увеличилось на 22 % с 0,45 до 0,55 % по сравнению с бетоном состава 2, в который вводился только суперпластификатор С-3.



Таблица 4

Результаты определения показателей пористости мелкозернистого бетона с комплексными добавками и скорректированной гранулометрией заполнителей

Номер состава бетона*		1 (без добавок)	2 (0,5 % С-3)	3 (0,1 % нанотрубок и 0,5 % С-3)
Пористость, %	Полный объем пор бетона, $P_p$	12,10	7,30	5,40
	Объем открытых капиллярных пор (по водопоглощению), $P_o$	5,12	4,00	3,86
	Объем открытых некапиллярных пор (объем межзерновых пустот), $P_{от}$	4,79	2,24	1,20
	Объем условнозакрытых пор, $P_z$	2,19	1,06	0,34
Сорбционная влажность бетона, $W_c$ , %		2,53	2,81	3,08
Показатель микропористости бетона, $P_{мк}$ , %		0,26	0,45	0,55

\* - номер состава приведенного в табл. 3.

Линейная относительная деформация усадки мелкозернистого бетона с комплексными добавками составляет 0,4 мм/м, что близко к указанному свойству бетона без добавок.

Термостойкость бетона с комплексной добавкой повысилась с 3 до 7 циклов при температуре испытаний 600 °С и с 1 до 3 циклов при температуре испытаний 800 °С по сравнению с бетоном без добавок. Это, на наш взгляд, объясняется его повышенной плотностью, уменьшением пористости и влиянием добавки углеродных нанотрубок.

Исследованиями установлено, что использование комплексной добавки и заполнителей со скорректированным гранулометрическим составом обеспечивает получение мелкозернистого бетона со щебнем фракции 5-10 мм с улучшенными физико – механическими характеристиками, а именно прочность на сжатие увеличивается в 1,75 раза до 70 МПа по сравнению с бетоном без добавок; морозостойкость возрастает с F150 до F400, водонепроницаемость повышается в 4,5 раза с W4 до W18, истираемость бетона уменьшается в 2 раза (табл. 5).

Таблица 5

Физико-механические свойства мелкозернистого бетона с комплексными добавками и скорректированной гранулометрией заполнителей

Номер состава бетона*	Класс тяжелого бетона	Средняя плотность бетона, кг/м <sup>3</sup>	Марка по морозостойкости, F	Марка по водонепроницаемости, W	Истираемость, г/см <sup>2</sup>
1 (без добавок)	B30	2288	150	4	0,60
2 (0,5 % С-3)	B35	2396	200	10	0,50
3 (0,1% нанотрубок и 0,5 % С-3)	B50	2456	400	18	0,32

\* - номер состава приведенного в табл. 3.

Апробация полученных результатов в промышленных условиях подтвердила высокое качество железобетонных изделий.

Разработаны технологические рекомендации, позволяющие перейти к дальнейшему совершенствованию производства высококачественных бетонов.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Получены новые данные о научно-практических положениях производства высококачественных бетонов на основе местных сырьевых материалов, о возможности управления их структурой и свойствами за счет применения комплексной добавки, содержащей модифицированные углеродные нанотрубки, упрочнения контактной зоны на границе «цементный камень-заполнитель» и оптимизации составов.

2. Разработаны методы обработки углеродных нанотрубок, их совместного использования с добавкой суперпластификатора, позволяющие предотвратить агрегацию нанотрубок, снизить водоцементное отношение, повысить плотность структуры цементного камня.

3. Доказано, что введение комплексной добавки, состоящей из модифицированных углеродных нанотрубок и известного модификатора суперпластификатора С-3, обеспечивает получение высококачественного бетона с заданным комплексом физико-механических свойств. Введение комплексных добавок вызывает ускорение твердения бетона до 45% прочности в возрасте трех суток твердения и повышение прочности в 28 суточном возрасте в 1,75 раз.

4. Установлено, что введение комплексной добавки обеспечивает увеличение прочности контакта на границе «цементный камень – заполнитель» на 30 % и более, что обуславливает увеличение конечной прочности бетона.

5. При использовании компьютерно - экспериментального метода оптимизированы и получены рациональные структуры цементного бетона, обеспечивающие повышение его прочности более чем на 20 %.

6. В результате последовательного совершенствования (синтеза) структуры получены бетоны со следующими физико – механическими свойствами: марочной прочностью на сжатие 70 МПа, морозостойкостью не менее F400, водонепроницаемостью не менее W18, истираемостью не более 0,32 кг/м<sup>2</sup>, термостойкостью не менее И8.

7. Разработаны технологические рекомендации, позволяющие перейти к дальнейшему совершенствованию производства высококачественных бетонов.

8. Экономическая эффективность выполненных разработок обеспечивается получением высококачественных бетонов, отличающихся от традиционных бо-



лее высокими физико-механическими показателями, не смотря на увеличение себестоимости получаемого бетона до 20 %.

**Основные положения и результаты диссертации опубликованы в работах:**

*Статьи в рецензированных журналах и изданиях*

1 Гончарова, Н.С. Высококачественные бетоны на основе местных сырьевых материалов, модифицированные нанотрубками / Н.С. Гончарова, В.Т. Перцев, В.В. Власов, О.Б. Рудаков // Научный Вестник ВГАСУ. №2 (26), июнь 2012. – С.46-54. (лично автором выполнено 6 с.)

2 Гончарова Н.С. Применение фуллеренов и углеродных нанотрубок для создания композиционных материалов / Ю.В. Соколов, Л.А. Битюцкая, В.Т. Перцев, Н.С. Гончарова // Физика и химия обработки материалов. 2009, №6, С.94-95. (лично автором выполнено 1 с.)

*Отраслевые издания и материалы конференций*

1 Гончарова, Н.С. Особенности морфологии наномодифицированного бетона / В.Т. Перцев, Л.А. Битюцкая, Н.С. Гончарова и др. // Нанотехнологии-производству. Фрязино-М., 2005г. - С. 100. (лично автором выполнено 1 с.)

2 Гончарова, Н.С. Модифицированный цементный бетон с улучшенными свойствами широкого назначения / Н.С. Гончарова // Строительные материалы и изделия: межвузовский сборник научных трудов - Магнитогорск, 2007.- С.120-125. (лично автором выполнено 6 с.)

3 Гончарова, Н.С. Модифицирование цементного камня углеродными нанодобавками / Н.С. Гончарова // Молодежь и XXI век: матер. XXXVI межвузовской научно – технической конференции. Часть 1 – Курск, 2008. – С.180-181. (лично автором выполнено 2 с.)

4 Гончарова, Н.С. Получение высокопрочных бетонов с применением модифицирующих добавок / В.Т. Перцев, Н.С. Гончарова // Итоги 64-й всероссийской научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, научных работников и аспирантов университета с участием представителей исследовательских, проектно-конструкторских, строительных и общественных организаций «Инновации в сфере науки, образования и высоких технологий» – Воронеж, 2009. - 1 электрон. диск (CD-ROM). (лично автором выполнено 1,5 с.)

5 Патент на изобретение № 2345968 «Композиция для получения строительного материала», приоритет изобретения 24.01.2007г, зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 10 февраля 2009 года. (лично автором выполнено 0,5 с.)

6 Гончарова, Н.С. Добавки нового поколения для производства высококачественного бетона / А.А. Леденев, С.М.Усачев, Н.С. Гончарова // Наука и технология XXI века (НТТ – 2007): матер. III Международной научно-технической конференции, Том II – Нальчик, 2007. – С.174-178. (лично автором выполнено 2 с.)

7 Гончарова, Н.С. Исследование плотных упаковок дисперсно-зернистых систем / В.Т. Перцев, А.В. Крылова, С.М. Усачев, Н.С. Гончарова // Актуаль-

ные проблемы строительства и строительной индустрии: сб. матер. V между-  
нар. науч.-техн. конф. ТулГУ, 2004. - С. 61-62. (лично автором выполнено 1 с.)

8 Гончарова, Н.С. Исследование влияния плотных улаковок заполнителей  
и добавок модификаторов на свойства мелкозернистых бетонов / В.Т. Перцев,  
А.В. Крылова, С.М. Усачев, Н.С. Гончарова и др. // Бетон и железобетон в  
третьем тысячелетии: матер. третьей междунар. науч.- практ. конф. РГСУ. -  
Ростов-на-Дону, 2004.- Т2. - С. 471-480. (лично автором выполнено 5 с.)

Гончарова Надежда Сергеевна

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ  
И КОНТАКТНОЙ ЗОНЫ В СТРУКТУРЕ БЕТОНА  
С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК**

Автореферат

Подписано в печать 19.11.13 г. Формат 60×84 1/16.

Усл.-печ. л. 1,25. Усл.-изд. л. 1,3

Бумага писчая. Заказ №497. Тираж 100 экз.

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии Воронежского государственного  
архитектурно-строительного университета  
394006, г. Воронеж, ул. 20-лет Октября, 84