

Д. Т. Н. В. Г. Пузач¹, К. Т. Н. Н. С. Шустров¹, Д. Т. Н. В. М. Червяков²,
К. Т. Н. Е. С. Шитиков³ (✉)

¹ ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН»,
Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический
университет», г. Тамбов, Россия

³ ООО НПП «Полигран», г. Калининград, Россия

УДК 666.974.2:666.762.1].017:620.173.251.523.3

К ВОПРОСУ ПОВЫШЕНИЯ ЖАРОСТОЙКОСТИ БЕТОНОВ

Оценена возможность улучшения прочностных свойств бетонов, в первую очередь механической прочности, при модифицировании цемента нанодобавками и применения для затворения бетонных смесей активированной воды.

Ключевые слова: бетоны, фосфатно-магнезио-шамотное (ФМШ) вяжущее, наночастицы, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), активированная вода, периоды смены фаз Луны.

Как известно, жаростойкость бетонов и бетонных изделий определяется в основном жаростойкостью исходных компонентов, достаточно высоким пределом прочности при сжатии, растяжении и изгибе, плотностью и газопроницаемостью. Этим условиям соответствуют разработанные авторами настоящей статьи бетонные материалы на основе нецементного фосфатно-магнезио-шамотного (ФМШ) вяжущего, состоящего из водорастворимой соли ортофосфорной кислоты, тонкомолотого MgO (периклаза) и тонкомолотой обожженной шамотной глины (>50 %) [1]. Характерными особенностями ФМШ-вяжущего являются:

- быстрое образование бетонного камня — в течение 0,1–1,0 ч;
- быстрый набор прочности — более 10 МПа/ч в ранние сроки твердения (20–40 % от прочности в течение 28 сут через 1–2 ч, 70–80 % через 1–2 сут, 90–95 % через 5–10 сут. Причем максимальные значения прочности образцов ФМШ-вяжущего находятся на уровне 100–120 МПа;
- высокая адгезия к различным материалам — металлу, цементобетону, асфальтобетону, песку, гранитному и известковому щебню и т. д. Эти особенности позволили разработать на основе ФМШ-вяжущего ремонтные составы для быстрого и качественного ремонта [2–4]:

- бетонных изделий и сооружений, включая аэродромные покрытия тяжелыми бетонами с песком, щебнем и армирующими волокнами (базальтовыми, стеклянными);

- теплоизоляционных защитных покрытий легкими ФМШ-вяжущими с зольными или стеклянными микросферами или золой-уносом ТЭС при рабочих температурах до 700 °С.

В первом случае теплопроводность слоя ремонтного материала (толщиной 5–15 мм) 0,02–0,10 Вт/(м·град), во втором 0,15–0,20 Вт/(м·град). Следует отметить, что использование ФМШ-вяжущего позволяет повысить содержание золы-уноса до 70 % от массы вяжущего, т. е. почти на порядок выше, чем обычно применяется в цементобетонах. Теплопроводность собственно ФМШ-вяжущего (в том числе в смеси с песком при соотношении не более 1:1,5) составляла 0,20–0,25 Вт/(м·град), что существенно ниже теплопроводности бетонов на основе портландцемента.

Проведенные авторами настоящей статьи эксперименты показали, что образцы ремонтных материалов на основе ФМШ-вяжущего толщиной 5–40 мм успешно выдерживают многократный (7–10 раз) нагрев до 1000–1100 °С, что позволяет использовать их в качестве защитных жаропрочных покрытий. Весьма важным свойством ФМШ-вяжущего является хорошее взаимодействие с нанодобавками различной природы [2], поскольку добавки ультрадисперсных частиц не только улучшают прочностные характеристики, но и уплотняют бетонный материал и снижают его водо- и газопроницае-



Е. С. Шитиков
E-mail: esh_45@mail.ru

мость. В таблице приведены опытные данные по пределу прочности при сжатии образцов бетонов на основе ФМШ-вяжущего с четырьмя нанодобавками и максимальному водонасыщению. Видно, что даже при весьма малом количестве вводимых нанодобавок (0,002 %) наблюдаются значительный рост прочности и снижение водонасыщения (до 0 — при использовании частиц нановольфрама) по сравнению с контрольными образцами, что косвенно может свидетельствовать об уменьшении водо- и газопроницаемости материалов.

Использование водных суспензий ультрадисперсных частиц разных типа и природы (оксиды металлов, наноалмазы, нанокремнезем или фуллерены и нанотрубки), как было показано в работах авторов ранее [1–6], может стать весьма эффективным технологическим приемом в производстве строительных материалов из цементобетона, керамики и стекла, поскольку при расходе наноматериалов на уровне 0,0001–0,01 % от массы основного вяжущего можно получать повышение предела прочности при сжатии и изгибе на 30–60 и даже на 200 %. Это должно способствовать улучшению строительно-эксплуатационных свойств изделий, в том числе жаростойкости.

В наших опытах было выявлено также, что существенное значение в создании водных суспензий наноматериалов имеет подготовка воды, а именно ее активирование путем пропускания через специальные устройства (гидродинамические смесители, кавитаторы и т. д. [7–9]), поскольку, как правило, в неактивированной воде наночастицы распределяются неравномерно и суспензии можно получить лишь при длительном перемешивании с помощью высокоскоростных мешалок (т. е. тоже активаторов воды).

Технологический прием смачивания активной водой кремнеземсодержащих компонентов стройматериалов (песок, зола-унос, грануляты стекла) перед их смешением в бетонной смеси или при изготовлении керамических изделий, изделий из стекла (например, стекловолокна),

который показал свою высокую эффективность [6] в повышении прочности, также следует отнести к нанотехнологии. Как показали снимки, полученные с помощью электронного микроскопа, на поверхности кремнеземсодержащих частиц (например, частиц золы-уноса) после смачивания активной водой через небольшой промежуток времени (5–15 мин) обнаруживаются наноразмерные (20–200 нм) новообразования в виде наростов, шариков или ворсинок. При этом можно увеличить количество золы-уноса в бетонах примерно в 2 раза, чем предлагается (например, в тяжелых бетонах для транспортного строительства) в настоящее время, до 30–40 % от массы цемента вместо 10–20 %.

Дальнейшие работы по продвижению наноматериалов и активированной воды в практику промышленных производств стройматериалов выявили целый ряд ограничивающих факторов, не позволяющих всегда получать ожидаемые высокие результаты. Так, оказалось, что ни нано-, ни гидродинамическое воздействие не активируют дополнительно воду с низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала ОВП (от +50 до –50 мВ), например природную артезианскую воду с повышенной концентрацией коллоидного оксида железа. Приготовленные на такой воде бетоны показывали повышенную прочность. При средних значениях ОВП, обычных для систем водоснабжения в диапазоне от +200 до +500 мВ, фактором, влияющим на эффективность применения активированной воды, оказался рН воды затворения бетонных смесей. Величина рН при пропускании воды через активирующие устройства, как правило, увеличивается (т. е. происходит смещение рН в щелочную сторону) на 0,1–1,0. Однако иногда большие изменения рН не приводили к повышению прочности, в то время как малые изменения всего на 0,1 — наоборот.

В результате длительного (>10 лет) изучения влияния рН воды затворения на активность гидратации цемента (по изменению прочности при сжатии образцов цементобетона в системах цемент-вода, цемент-песок-вода при испытании более 20 различных типов портландцемента) получена нелинейная зависимость усредненных значений прочности от рН исходной воды затворения бетонной смеси (рис. 1, кривая 1), цементное тесто, как правило, готовили при постоянном водоцементном отношении, равном 0,4. Такая же зависимость была построена при использовании активированной воды. Как видно, ход обеих кривых примерно совпадает. Отсюда стали очевидными возможные причины отсутствия большого эффекта от применения активированной воды (например, в диапазоне рН от 7,1 до 7,3). Следует отметить, что не только изменение рН в активированной воде сказывается на росте $\sigma_{сж}$

Влияние типа наномодификатора на предел прочности при сжатии и максимальное водонасыщение образцов бетонов на основе ФМШ-вяжущего

№ п/п	Наномодификатор	Предел прочности при сжатии через 28 сут твердения, МПа	Водонасыщение (макс.), %
1 (контроль)	–	64,7	1,2
2	УДА-С	73,9	0,7
3	УДА-Г	77,4	0,6
4	УДА-Z	79,1	0,5
5	Нановольфрам	94,0	0,0

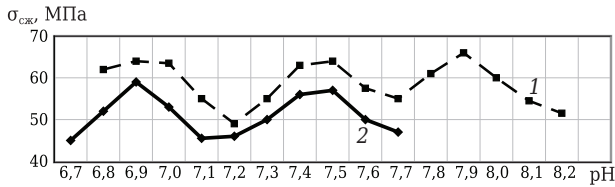


Рис. 1. Зависимость усредненных значений предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ образцов цементобетона в 28-сут возрасте от pH: 1 — при использовании исходной воды; 2 — при использовании активированной воды

образцов цементобетонов. Так, подщелоченная с pH 7,6 до 8,0 исходная вода дает прирост $\sigma_{сж}$ образцов бетона лишь на 5–10 %, в то время как активированная в гидродинамическом устройстве [7] вода с таким же изменением pH обеспечивает прирост $\sigma_{сж}$ на 20–30 %. Следовательно, на повышении скорости гидратации частиц цемента сказывается не только изменение pH, но, видимо, и изменение структуры воды, а именно увеличение содержания в воде активного орто-изомера и снижение количества неактивного пара-изомера [10].

В ходе последующих исследований выявилось также, что величины pH и/или ОВП воды не являются постоянными и меняются в зависимости от времени года, месяца, в течение недели и даже в течение суток. Анализ накопленных 15-летних наблюдений (с 2000 г.) показал, что изменения pH и ОВП чаще всего имеют колебательный характер с периодами подъема и снижения. Причем максимумы увеличения pH и ОВП приходятся на периоды смены фаз Луны — новолуния и полнолуния (± 3 сут), а минимумы — между этими периодами. Типичные зависимости изменения pH и ОВП от времени относительно даты смены фазы Луны показаны на рис. 2, а, б, где 0 на оси абсцисс соответствует новолунию 16 декабря 2013 г. На рис. 2, в показан $\sigma_{изг}$ образцов цементобетонов (балочек) в 3-сут возрасте в зависимости от даты изготовления образцов (по абсолютной величине) относительно дат новолуния и полнолуния.

Обработка многочисленных данных, накопленных в течение 2007–2017 гг., по прочности образцов цементобетонов (активности цемента) при применении активированной воды с учетом выявленного природного изменения свойств воды позволила объяснить факты отсутствия эффекта повышения прочности в периоды смены фаз Луны с учетом ± 3 сут (рис. 3). В остальные дни цикла новолуние–полнолуние гидродинамическая активация воды затверения бетонных смесей давала значительный $\Delta\sigma$ в среднем на 20–30 % (при размахе от 15 до 90 %) как в ранние периоды твердения, так и в стандартный срок — 28 сут. Было выявлено также, что природные явления, связанные с изменени-

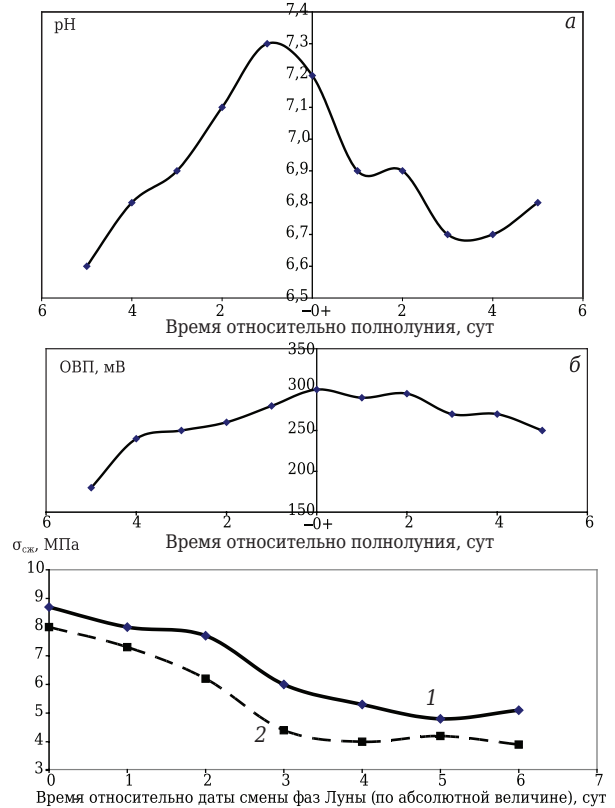


Рис. 2. Изменение pH (а) бетонной смеси и ОВП (б) воды в дни относительного полнолуния 16.01.14, а также предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ балочек цементобетона в 3-сут возрасте (в) относительно даты смены фаз Луны: 1 — верхние значения; 2 — нижние, июль–сентябрь 2018 г.

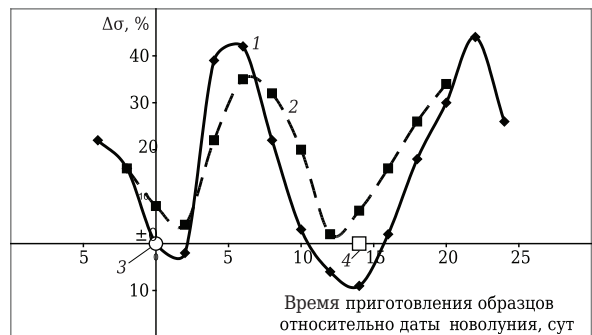


Рис. 3. Зависимость относительного изменения прочности $\Delta\sigma$ образцов цементобетона от даты их приготовления на активированной воде: 1 — данные, полученные с использованием активирующего устройства по патенту 2553891; 2 — то же по патенту 2363686; точка 3 — новолуние; точка 4 — полнолуние

ями активности Солнца (магнитные бури), практически не сказываются на $\sigma_{сж}$ образцов цементобетонов, но могут повышать их $\sigma_{изг}$ в ранние сроки твердения на 10–15 %.

Далее были сопоставлены результаты лабораторных исследований с результатами, полученными в строительных лабораториях. На ряде предприятий Москвы (ОАО «Спецстройбетон-ЖБИ-17»,

ООО «Элгид» и др.) в течение 1999–2009 гг. был собран значительный массив данных о прочности бетонных смесей марок В20–В45 в 28-сут возрасте. Предварительно было установлено, что $\sigma_{сж}$ образцов каждой марки не является постоянным, а показывает характер колебаний

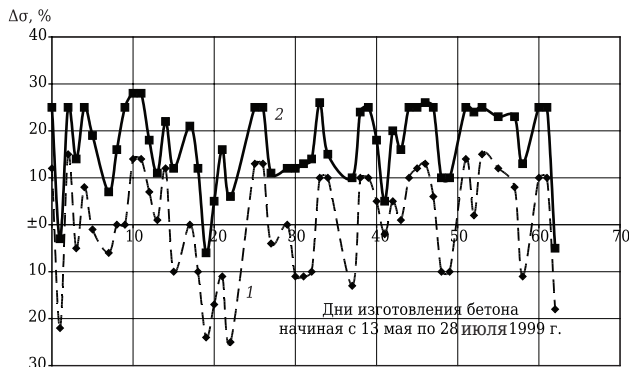


Рис. 4. Зависимость $\Delta\sigma$ образцов бетонов марок В20–В45 относительно марочных значений в период от 13 мая по 28 июля 1999 г. (по данным строительной лаборатории ОАО «Спецстройбетон-ЖБИ-17»). Линия 1 — нижний предел величин изменения прочности; линия 2 — верхний предел

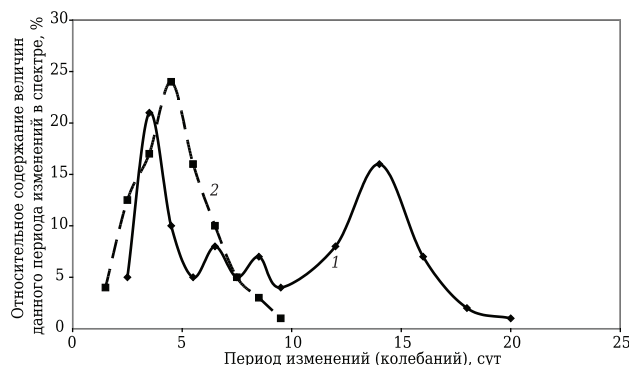


Рис. 5. Распределение изменений прочности образцов бетонов (1) и активности цемента (2) от периодов колебаний

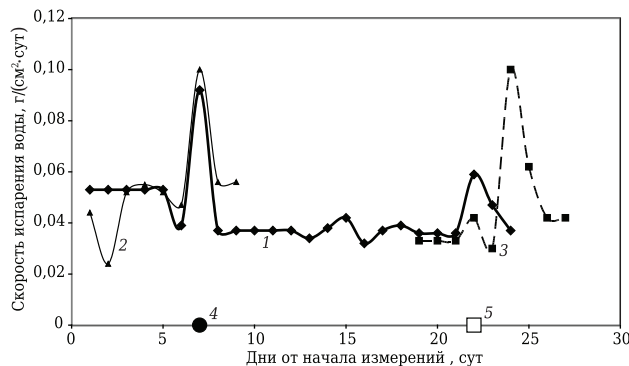


Рис. 6. Изменение скорости испарения воды со свободной поверхности по отношению к датам новолуния (точка 4) и полнолуния (точка 5): 1 — линия, соответствующая датам новолуния 16 июня и полнолуния 2 июля 2016 г.; 2 и 3 — линии, соответствующие датам вблизи новолуния 28 сентября 2015 г. (2) и полнолуния 13 октября 2015 г. (3)

относительно некоторых средних величин (как правило, несколько выше заданных марочных значений). Типичный характер таких колебаний показан на рис. 4. Причинами этих колебаний может быть и человеческий фактор, и погрешности дозирования компонентов бетонных смесей, и изменения свойств самих компонентов (например, влажности), и изменения/влияние свойств пластифицирующих добавок и погрешности в их дозировке и т. д.

Статистическая обработка множества данных привела к зависимости частотности периодов колебаний прочности от величин этих колебаний (рис. 5). Как видно, распределение имеет бимодальный характер (линия 1), причем первый максимум, приходящийся на периоды колебаний 3–4 сут, вполне коррелируется с максимумом распределения периодов колебаний активности поступавших на производство цемента (линия 2); второй максимум приходится на период 14–15 сут, что указывает на его явное соответствие периодам смены фаз Луны новолуние–полнолуние. Поскольку, как было показано ранее, именно вблизи дат смены фаз происходит повышение активности воды (в частности, ОВП и pH). Следует отметить (как дополнительное подтверждение повышения активности воды), что в периоды смены фаз Луны резко увеличивается скорость испарения молекул воды со свободной поверхности. Это следует из полученных опытных данных (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В ходе работ по продвижению нанотехнологических приемов в практику производства строительных материалов и изделий из бетона, керамики и стекла, а также при проведении специальных лабораторных исследований в течение длительного периода времени выявилось следующее:

- на прочность образцов бетона значительно влияет pH воды затворения бетонных смесей: в диапазонах pH от 6,8 до 7,1, от 7,3 до 7,6 и от 7,8 до 8,0 прочность увеличивается, а в диапазоне pH от 7,1 до 7,3 снижается;
- на прочности образцов бетонов сказываются также природные явления, в первую очередь смена фаз Луны (новолуние и полнолуние), вблизи дат которых (± 3 сут) происходит активация воды, повышающая прочность бетонов. И наоборот: в периоды между сменами фаз Луны активность воды снижается; прочность образцов бетонов имеет такую же тенденцию. Поэтому активация воды с помощью специальных устройств эффективна лишь в периоды между сменами фаз Луны, т. е. в течение более 60 % времени рабочей кампании, и дает в это время увеличение прочности на 20–30 %;
- статистическая обработка заводских данных по прочности образцов бетонов марок В20–

В45 подтвердила предположение о влиянии смены фаз Луны на прочность бетонов.

2. Практические рекомендации по подготовке бетонных смесей на основании проведенной работы могут быть сформулированы следующим образом:

– на предприятиях, производящих бетонные смеси, подбор их оптимального состава следует проводить в периоды наибольшей активности воды затворения — вблизи дат новолуния и полнолуния (± 3 сут). В этом случае расход цемента в бетонной смеси будет наименьшим. При этом следует учитывать также зависимость прочности образцов бетонов от pH воды затворения и подбирать состав бетонной смеси с водой, имеющей pH в оптимальных с точки зрения прочности диапазонах: от 6,9 до 7,1 и от 7,3 до 7,6;

Библиографический список

1. Пат. 2362752 Российская Федерация. Быстро-твердеющий безусадочный состав для ремонта бетонных, дорожных, мостовых и аэродромных покрытий / Васильев Ю. Э., Винаров А. Ю., Пономарев А. Н., Шитиков Е. С. ; патентообладатель — Шитков Е. С. ; заявл. 26.12.07 ; опубл. 27.07.09, Бюл. № 21.
2. Шитиков, Е. С. Наноструктурные теплоизоляционные бетоны на основе минеральных вяжущих / Е. С. Шитиков, И. С. Ларионова, Н. Н. Шустров // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья : доклады XI всероссийской научно-практической конференции, г. Бийск, 17–19 июня 2009 г. — С. 113–116.
3. Шитиков, Е. С. Многослойные теплоизоляционные материалы на основе золы-уноса теплоэлектростанций / Е. С. Шитиков, Д. Е. Зимин, В. Г. Пузач, Н. Н. Шустров // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья : доклады XI всероссийской научно-практической конференции, г. Бийск, 26–28 мая 2010 г. — С. 132–136.
4. Тевящев, А. Д. Ремонтно-строительные материалы на минеральном нецементном вяжущем с использованием золы-уноса теплоэлектростанций / А. Д. Тевящев, Е. С. Шитиков // Восточноевропейский журнал передовых технологий. — 2010. — № 4/3 (60). — С. 53–58.
5. Пузач, В. Г. Наноматериалы в производстве строительных бетонов / В. Г. Пузач, Н. Н. Шустров, Е. С. Шитиков [и др.] // Нанотехника. Инженерный журнал. — 2013. — № 1. — С. 87–92.
6. Пузач, В. Г. Наномодифицированные бетоны на основе цементных и бescементных вяжущих с использованием золошлаковых отходов теплоэлектростанций / В. Г. Пузач, Н. Н. Шустров, Е. С. Шитиков, Е. Мохнатов // Нанотехника. Инженерный журнал. — 2012. — № 3. — С. 16–18.
7. Пузач, В. Г. Инновационная технология утилизации золошлаковых отходов тепловых электростанций на твердом топливе для получения строительных материалов / В. Г. Пузач, Н. Н. Шустров, Е. С. Шитиков,

– активацию воды перед ее смешением с сухой бетонной смесью как гидродинамическим путем, так и с применением наночастиц наиболее целесообразно проводить в периоды между датами смены фаз Луны — начиная с 3 сут после смены фазы и не позже 3 сут до следующей смены фаз (т. е. 18–19 сут в месяц). При этом возможен переход на другой состав бетонной смеси с пониженным расходом цемента. Оценки показывают, что при оптимизации производственного процесса потребление цемента за рабочую кампанию может оказаться меньшим на 10–15 % без ухудшения качества бетонных смесей и их эксплуатационных свойств, что в масштабах страны будет иметь огромный экономический и экозащитный эффект.

- Е. Мохнатов // Экология промышленного производства. — 2012. — Вып. 2. — С. 16–18.
8. Шустров, Н. Н. Упрочнение изделий из стекла ультрадисперсными нанодобавками / Н. Н. Шустров, В. Г. Пузач, С. А. Игнатов, Е. С. Шитиков // Стекло и керамика. — 2015. — № 8. — С. 8–11.
9. Пузач, В. Г. Упрочнение изделий строительного назначения из отходов стекла ультрадисперсными добавками / В. Г. Пузач, Н. Н. Шустров, Е. Мохнатов, Е. С. Шитиков // Экология промышленного производства. — 2015. — № 1. — С. 2–5.
10. Пузач, В. Г. Некоторые особенности технологии упрочнения изделий строительного назначения ультрадисперсными добавками / В. Г. Пузач, Н. Н. Шустров, В. М. Червяков, Е. С. Шитиков // Экология промышленного производства (в печати).
11. Пат. 2553861 Российская Федерация. Гидродинамический смеситель / Дворецкий С. И., Червяков М. В., Червяков В. М., Шитиков Е. С., Вахрушев Л. П., Кобзев Д. Е., Михалев В. В. ; заявл. 12.03.14 ; опубл. 20.06.15, Бюл. № 17.
12. Пат. 2363686 Российская Федерация. Способ регулирования процессов схватывания и твердения водоцементных систем / Винаров А. Ю., Васильев Ю. Э., Пономарев А. Н., Шитиков Е. С. ; заявл. 24.12.07 ; опубл. 10.08.09, Бюл. № 22.
13. Тевящев, А. Д. О возможности оперативного управления свойствами цементобетонов / А. Д. Тевящев, Е. С. Шитиков // Восточноевропейский журнал передовых технологий. — 2010. — № 2/9 (44). — С. 19–24.
14. Захаров, С. Д. Вода: наноструктура и флуктуации / С. Д. Захаров // Биофизика. — 2012. — Т. 57, № 6. — С. 1041–1050. ■

Получено 01.11.18

© В. Г. Пузач, Н. С. Шустров, В. М. Червяков, Е. С. Шитиков, 2019 г.