

У. Д. Марущак, М. А. Саницький, С. В. Королько*

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра будівельного виробництва,

*Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного,
кафедра електромеханіки та електроніки

НАНОМОДИФІКОВАНІ ШВИДКОТВЕРДНУЧІ БЕТОНИ, АРМОВАНІ ДИСПЕРСНИМИ ВОЛОКНАМИ

© Марущак У. Д., Саницький М. А., Королько С. В., 2017

У статті показано, що одним із інноваційних напрямів одержання швидкотверднучих бетонів з покращеними експлуатаційними властивостями для фортифікаційних споруд, є застосування нанотехнологічних прийомів. Розглянуто проблему підвищення стійкості високоміцних бетонів до дії швидкісного удару шляхом гібридного армування їх структури ультрадисперсними мінеральними добавками та дисперсними волокнами. Представлено результати фізико-механічних та ударних випробувань швидкотверднучих фібробетонів.

Ключові слова: наномодифікування, швидкотверднучий бетон, дисперсне армування, рання міцність, полікарбоксилатний пластифікатор, швидкісний удар.

U. Marushchak, M. Sanytsky, S. Korolko*

Lviv Polytechnic National University,
Department of building production,

*Hetman Petro Sahaidachnyi National Army Academy,
Department of Electromechanics and Electronics

NANOMODIFIED RAPID HARDENING FIBER-REINFORCED CONCRETES

© Marushchak U., Sanytsky M., Korolko S., 2017

It is shown that one of the innovative ways of obtaining of Rapid-hardening concretes with enhanced performance for fortifications is the use of nanotechnology techniques related to the directed process of structure formation by modifying of nanoscale elements. The problem of improving of the higher-speed impact stability of high-strength concrete by hybrid reinforcement of their structures at the micro level – by energy-active ultrafine mineral additives and macro level – by dispersed fibers is considered. The results of flowability test of fresh nanomodified concrete and mechanical and impact tests of nanomodified Rapid hardening fiber-reinforced concretes are shown. Ultrafine particles relating to microheterogeneous systems are characterized by high values of specific interfacial area and “excess surface energy” and promote more complete synergic effect of other components activity including increasing of flowability mixtures by polycarboxylates. The packing particles optimizing of Portland cement systems by ultrafine mineral additives and new generation polycarboxylate superplasticizer determines the initial density of system, stimulates nucleation processes in the intergranular space, causes acceleration reactions with formation additional hydrates in unclinker part of the cement matrix, increasing of density of the interfacial contact zone between aggregate and cement stone. The fiber reinforced nanomodified concrete characterized by increased crack resistance at the higher-speed impact action.

Key words: nanomodification, rapid hardening concrete, early strength, fiber-reinforcement, polycarboxylate superplasticizer, higher-speed impact.

Вступ. В умовах складної геополітичної обстановки актуальним завданням є розроблення та впровадження сучасних будівельних композитів, які характеризуються високими показниками ранньої та кінцевої міцності, стабільними експлуатаційними властивостями протягом життєвого циклу, що дозволяє швидкими темпами проводити ремонтні та відновлювальні роботи, споруджувати захисні конструкції фортифікаційних споруд та укриття з підвищеним рівнем тріщиностійкості, опором до різних видів силових впливів, в т.ч. ударних і термічних навантажень, підвищеною довговічністю як для захисту особового складу підрозділів збройних сил України, так і для цивільного захисту населення.

Постановка проблеми. Широке використання бетону для зведення фортифікаційних споруд, ангарів, захисних укриттів, бліндажів, вогневих позицій від артилерійського та іншого вогню противника під час дії високошвидкісного удару зумовлене його підвищеними механічними властивостями, низьким коефіцієнтом податливості проникненню, податливості викиду, а також низькою необхідною захисною товщиною від дії куль [1]. Разом із тим, недоліком важких, а особливо високоміцних бетонів є їхня низька ударна міцність, і щораз більша чутливість до тріщиноутворення та крихкості, що проявляється в зниженні пластичних деформацій у бетоні під навантаженням. У результаті цього високоміцний бетон при граничних навантаженнях руйнується практично миттєво, що становить загрозу безпечної експлуатації і надійності будівель та споруд при перевищенні розрахункових навантажень у стиснутих елементах. Одночасно з ударною дією матеріал конструкцій фортифікаційних споруд сприймає навантаження, пов'язані з термовогневою дією, а також впливами температурно-вологісних умов середовища експлуатації, що може суттєво знизити термін їхньої надійної експлуатації. При цьому часто встановлюються високі вимоги щодо часу, відведеного на зведення та ремонт будівельних конструкцій, що вимагає застосування швидкотверднучих бетонів з необхідними будівельно-технічними властивостями.

Аналіз наукових джерел і публікацій. Інноваційним напрямком отримання високоякісних швидкотверднучих бетонів, що характеризуються широким спектром функціональних можливостей та високими експлуатаційними показниками, є нанонаука та нанотехнології, що засновані на використанні потенціалу частинок нанометричного масштабу $(1-100) \cdot 10^{-9}$ м. В інтервалі нанорозмірів задаються основні характеристики матеріалу, при цьому нанотехнологічний підхід дозволяє керувати властивостями об'єктів на молекулярному рівні, визначаючи в подальшому їх основні параметри і властивості [2, 3].

Впровадження нанотехнологій у будівництві здійснюється за двома стратегіями: введенням у матеріал синтезованих нанорозмірних модифікаторів та синтезом нанорозмірних елементів у матеріалі під час його виготовлення [3]. Перша стратегія передбачає введення в тверднучу систему нанорозмірних частинок різної природи, зокрема нанокремнезем, таурит, шунгіт і вуглецеві наноматеріали (фулерени, нанотрубки і нановолокна) та ін. [4-6]. Модифікаційні ефекти та механізми впливу введених наноматеріалів на особливості гідратації та властивості цементних матеріалів полягають у реалізації так званих ефектів посіву центрів кристалізації (seeding effect), ущільнення (packing effect), зростання хімічної активності, зміцнення контактної зони між цементним каменем і заповнювачем, що визначає прискорення набору ранньої міцності портландцементів [2, 5].

При введенні вуглецевих нанотрубок з діаметром, близьким до товщини шарів C-S-H спостерігається суттєва зміна властивостей цементної матриці, зокрема зростання міцності при стиску та згині, зниження тріщиноутворення, особливо в поверхневих шарах високофункціональних цементних композитів [5]. Водночас, недостатньо повно вирішені проблеми однорідного розподілу вуглецевих наномодифікаторів в середовищі цементної матриці через їх підвищену схильність до агломерації, недостатньо високе зчеплення нанотрубок з матрицею, крім цього методи синтезу наноматеріалів потребують дорогавартісного спеціального обладнання, що суттєво впливає на зростання їх собівартості [6].

Одним з широко застосовуваних прийомів нанотехнології у виробництві бетонів є модифікування високоефективними полікарбоксилатними суперпластифікаторами з наноспроекованими

молекулярними ланцюгами нової генерації. Дія таких модифікаторів обумовлена наявністю в їх молекулах реакційно-здатних груп та гідрофобного радикала і проявляється у зміні хімічних процесів на поверхні розділу фаз за рахунок створення адсорбційних шарів, які стримують ріст кристалів, впливають на їх габітус, ступінь змочування дисперсних частинок. Полікарбоксилатні суперпластифікатори дозволяють підвищити міцність цементних систем за рахунок суттєвого зниження водопотреби, забезпечення дезагрегуючого ефекту, зміни електрокінетичного потенціалу [7].

Нанотехнологічним підходом створення високотехнологічних швидкотверднучих бетонів є технології органо-мінеральних нанокомпозитів – матеріалів з мінеральної і полімерної складових, зокрема органо-кремнеземистих добавок [8, 9]. Реалізація такого підходу ґрунтується на сучасних принципах формування структури, включаючи нанорозмірний масштабний рівень, що характеризується наявністю нанооб'єктів, які відповідають за дисперсійне зміцнення і релаксацію внутрішніх напружень.

Одним із перспективних напрямків контролю тріщиноутворення, що дає змогу компенсувати такі недоліки бетону, як низька міцність на розтяг та висока крихкість, є модифікування і вдосконалення структури шляхом комплексної системної хімізації складу, введенням нових структурних елементів, що блокують розвиток тріщин у бетоні, зокрема в'язкопластичних компонентів, дисперсних армувальних волокон та ін. Дисперсне армування бетону розглядається як ефективний засіб підвищення міцності при стиску і розтягу, тріщиностійкості і ударної в'язкості, що дозволяє модифікувати бетон на двох рівнях: мікрорівень – рівень цементної матриці та макрорівень – рівень цементного бетону. Для отримання дисперсно-армованих бетонів використовують сталеві, вуглецеві, поліпропіленові та інші види волокон. Разом з тим, важливою проблемою при використанні сталеві фібри з високою густиною є здатність до комкування та нерівномірний розподіл у бетонній суміші [10].

При традиційному дисперсному армуванні вирішується задача гальмування тріщин тільки одного структурного рівня, тоді як ієрархія тріщиноутворення та сукупності тріщин свідчить про присутність у бетоні дефектів різних розмірів і належність їх до відповідного масштабного рівня – нано-, субмікро-, мікро-, мезо- та макрорівня [11]. Тому проблема отримання швидкотверднучого дисперсно-армованого бетону з покращеними експлуатаційними властивостями вирішується шляхом багаторівневого модифікування його структури добавками різного функціонального призначення в поєднанні з армувальними волокнами, так званого гібридного армування. На макромасштабному рівні армувальними елементами є мінеральні або штучні волокна, а на мікромасштабному рівні – високодисперсні мінеральні добавки [12].

У зв'язку з цим, актуальним завданням є розроблення швидкотверднучих бетонів з підвищеною ударною в'язкістю за рахунок комплексного використання нанотехнологічних підходів організації однорідної та стійкої структури і формування властивостей шляхом введення ультрадисперсних мінеральних компонентів, які містять енергетично активні фракції з надлишковою поверхневою енергією, суперпластифікаторів нової генерації, а також дисперсних волокон, рівномірно розподілених у бетонній матриці.

Мета роботи – розробити швидкотверднучі дисперсно-армовані бетони, модифіковані на нано-, мікро- та мезоструктурних рівнях, дослідження їхніх властивостей, зокрема в умовах швидкісного удару.

Методи досліджень і матеріали. Для приготування наномодифікованих швидкотверднучих фібробетонів використовували портландцемент загальнобудівельного призначення ПЦ І-500 Р ПАТ “Івано-Франківськцемент”, що відповідає вимогам ДСТУ Б В 27-46:2010. Як дрібний заповнювач до бетону використовували природний кварцовий пісок Жовківського родовища з модулем крупності $M_{кр}=2,1$; як крупний заповнювач – гранітний щебінь фракції 5–20 мм.

Бетон класу за міцністю С 32/40 номінального складу 1:1,35:2,71 з витратою ПЦ І-500 Р 450 кг на 1 м³ бетонної суміші використовували як контрольний. Наномодифікування бетонної матриці здійснювали органо-мінеральними добавками (склад № 2). Як добавку пластифікуючої

дії використовували суперпластифікатор нової генерації на основі полікарбоксилатів з наноспроекованими ланцюгами MasterGlenium Ace 430. Як мінеральний компонент органо-мінерального модифікатора застосовували ультрадисперсну добавку – мікрокремнезем торгової марки Elkem Microsilica Grade 940–U з вмістом 50 % активних частинок нанометричного розміру (менших 0,15 мкм) та питомою поверхнею $S_{\text{пит}}=15000 \text{ м}^2/\text{кг}$ [8]. Для підвищення показників ударної в'язкості наномодифікованих бетонів проводили їх дисперсне армування на макромасштабному рівні різними видами фібри – базальтовою довжиною 12 та 36 мм (склад № 3), поліпропіленовою довжиною 3 та 12 мм (склад № 4), кополімерною довжиною 54 мм (склад № 5). Ступінь дисперсного армування наномодифікованих бетонів базальтовою фіброю становив 1 %, а кополімерною та поліпропіленовою – 0,5 %.

Рухливість та густину модифікованих бетонних сумішей визначали згідно з ДСТУ Б В 2.7-114:2002. Випробування на міцність при стиску дисперсно-армованих бетонів проводили на згідно з ДСТУ Б В 2.7-214:2009 через 2, 7 та 28 діб тверднення. Через 28 діб тверднення зразки розроблених наномодифікованих фібробетонів піддавали дії високошвидкісного удару. Для реалізації ударних випробувань зразки бетону обстрілювали з відстані 25 м із застосуванням звичайної кулі калібру 5.45 з автомата Калашникова одиничними пострілами. Експеримент проводили на Яворівському полігоні. Мікроскопічний аналіз поверхні зразків наномодифікованого бетону проводили з допомогою портативного оптичного мікроскопа USB 1,3 MPix 25x-500x з підставкою CS02-500.

Результати досліджень. Можливість широкого використання будівельних композитів у сучасному будівництві значною мірою визначається технологічними властивостями бетонної суміші та будівельно-технічними властивостями бетону. Рухливість бетонної суміші контрольного складу характеризується показником осадки конуса ОК=13 см, що задовільняє вимогам для марки за легковкладальністю РЗ (рис. 1, а). При введенні органо-мінерального наномодифікатора (склад № 2) забезпечується суттєвий технологічний ефект, при цьому рухливість бетонної суміші зростає до ОК=24 см (марка за легковкладальністю Р5).

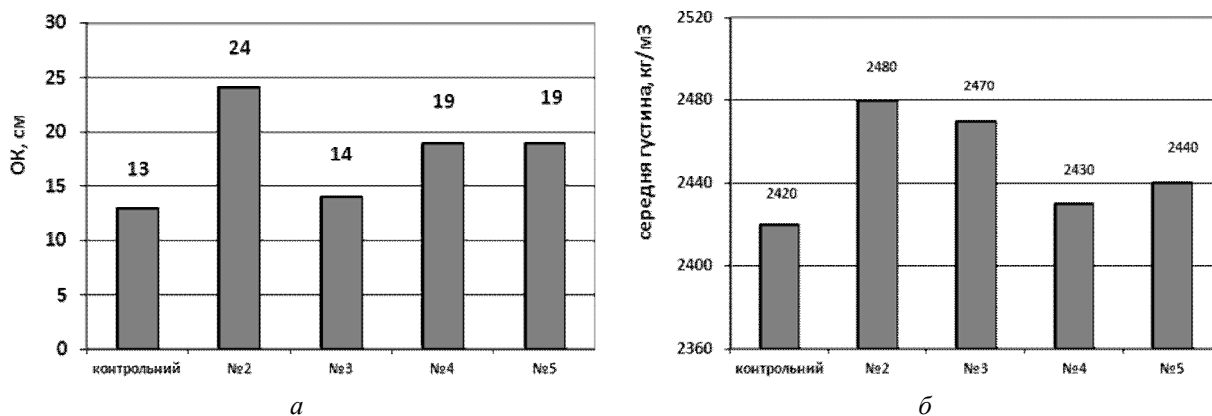


Рис. 1. Рухливість (а) та середня густина (б) бетонних сумішей

Використання армувальних елементів спричиняє деяке зниження рухливості бетонних сумішей, що пов'язано із структуванням суміші волокнами, зростанням поверхні розділу фаз та необхідністю підвищення кількості води для її змочування, збільшенням внутрішнього тертя, обмеженим переміщенням компонентів матриці в присутності фібри. Зокрема, осадка конуса бетонної суміші з кополімерними та поліпропіленовими волокнами зменшується до 19 см, тоді як сумішей з базальтовим волокном – до 14 см, що спричинене більшим ступенем дозування та гідрофільністю останнього. Введення комплексного органо-мінерального наномодифікатора зумовлює збільшення початкової щільності системи, при цьому середня густина дисперсно-армованих бетонних сумішей підвищується до 2430–2480 кг/м³ (рис. 1, б), що визначає зростання кількості контактів та прискорення процесів структування.

За результатами визначення міцності у проектному віці бетон контрольного складу відповідає класу за міцністю С 32/40 ($R_{ct28}=56,3$ МПа), при цьому характеризується середньою швидкістю набору міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,43$) (рис. 2). Наномодифікування бетону органо-мінеральною добавкою забезпечує зростання його міцності у ранньому та проектному віці. Зокрема, міцність наномодифікованого бетону без фібри (склад № 2) через 2 доби тверднення становить 67,7 МПа, що в 2,7 разу перевищує міцність бетону контрольного складу. Міцність на стиск такого бетону у проектному віці відповідає класу за міцністю С 65/75.

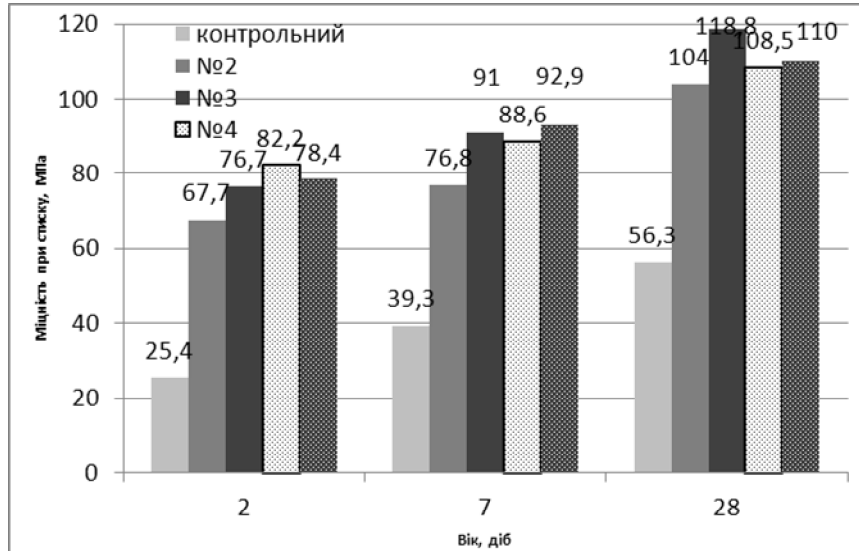


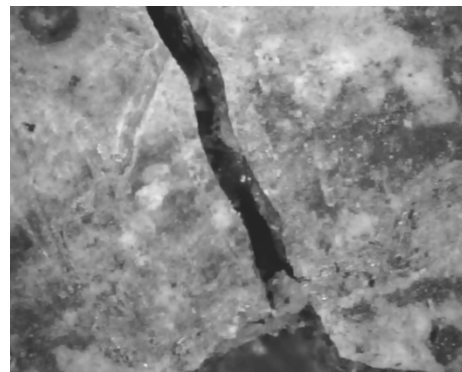
Рис. 2. Міцність дисперсно-армованих високоміцних бетонів

При дисперсному армуванні міцність бетону через 2 доби тверднення зростає на 13–21 % залежно від виду волокон порівняно з неармованим наномодифікованим бетоном. Міцність дисперсно-армованих наномодифікованих бетонів через 28 діб становить 108,5–118,8 МПа, що відповідає класу С 70/85. За показником питомої міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,65–0,75$) одержані бетони відповідають бетонам з швидким наростанням міцності, а також класифікуються як високоміцні. При армуванні синтетичною фіброю коефіцієнт конструктивної якості наномодифікованих швидко-тверднучих фібробетонів зростає до 44,8–49,1 МПа порівняно з 23,4 МПа для контрольного бетону.

Після випробувань на дію високошвидкісного удару кубу контрольного бетону, крім відколених частинок містять досить значні дефекти по всьому об'єму куба з сіткою тріщин (рис. 3, а). Слід відзначити, що розшарування бетону проходило поверхнею контактної зони “цементна матриця – заповнювач”. При цьому заповнювач залишився практично неушкодженим, що свідчить про його слабку взаємодію з цементною матрицею. Мікроструктурний аналіз зразків бетону підтверджує наявність глибоких тріщин з шириною розкриття понад 5 мм (рис. 3, б).



а



б

Рис. 3. Загальний вигляд (а) та мікроструктура (х50) поверхні (б) зразків-кубів бетону контрольного складу після випробувань на високошвидкісний удар

Зразки наномодифікованого бетону, армованого дисперсними волокнами, після дії швидкісного удару характеризуються окремими відколеними частинками, що спричинено сконцентрованим ударом кулі. Руйнівне навантаження від осьового стискання та згину пройшло в трьох основних напрямках кубічного зразка наномодифікованого композиту. Тріщини на поверхні неушкодженої частини куба практично відсутні (рис. 4, а). Слід відзначити, що відколювання окремих частинок конструктиву проходило не по поверхні контакту цементуючої матриці і крупного заповнювача, а по площині найбільшого ударного навантаження, при цьому зерна щебеню були зруйновані в напрямку дії сили. Це свідчить про точкове руйнування наномодифікованої бетонної матриці, а основна маса куба залишилась суцільною та практично неушкодженою.

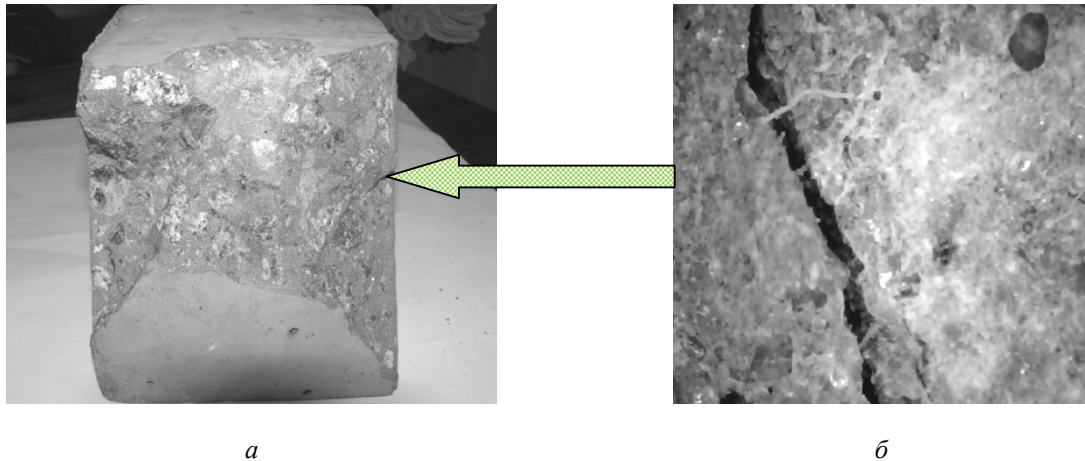


Рис. 4. Загальний вигляд (а) та мікроструктура (х50) поверхні (б) зразків-кубів наномодифікованого бетону, армованого дисперсними волокнами, після випробування на високошвидкісний удар

Результати мікроскопічних досліджень поверхні зразків наномодифікованого швидкотверднучого високоміцного бетону, армованого дисперсною фіброю, свідчать про однорідну структуру затверділої цементуючої матриці, зміцнення контактної зони між цементним каменем та заповнювачем, а також різносторонню орієнтацію армувальних волокон, рівномірно розподілених у цементній матриці (рис. 5, б), що зумовлює гальмування розвитку тріщин та ефективність роботи композиту при дії ударних навантажень.

Висновки. Наномодифікування цементної матриці органо-мінеральними добавками, що містять ультрадисперсні мінеральні компоненти та високоефективний полікарбоксилатний суперпластифікатор, в поєднанні з армувальними дисперсними елементами забезпечує отримання швидкотверднучого (показник питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,65-0,75$) високоміцного дисперсно-армованого бетону міцністю на стиск 100–110 МПа та підвищеною тріщиностійкістю в умовах дії швидкісного удару. Досягнення високої міцності бетону в ранньому та проектному віці, а також стійкості до дії високошвидкісного удару забезпечується за рахунок підвищення щільності цементуючої матриці в результаті оптимізації зернового складу, зниження водопотреби, утворення вторинних продуктів гідратації в процесі пуцоланової реакції, зміцнення та ущільнення контактної зони між цементним каменем та заповнювачем, а також просторового армування дисперсною фіброю.

1. Ананич С. А. Фортификация / С. А. Ананич, П. К. Бузник, А. И. Сухарев. – М.: Военное издательство министерства обороны, 1964. – 446 с. 2. Sakulich A. R. Nanoscale characterization of engineered cementitious composites (ECC), 2010. – P. 169–175. 3. Kanchanason V. C-S-H – PCE Nanocomposites for Enhancement of Early Strength of Cement / V. Kanchanason, J. Plank // IBAUSIL 19, 2015. – Weimar. – Band 1. – P. 759–766. 4. Jo B.-W. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles / B.-W. Jo, C.-H. Kim, G. Tae, J.-B. Park // Construction and Building Materials. – 2007. – № 21. – P. 1351–1355. 5. Konsta-Gdoutos M. S. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based

materials / M. S. Konsta-Gdoutos, Z. S. Metaxa, S. P. Shah // *Cement and Concrete Research*. – Vol. 40. – Issue 7. – 2010. – P. 1052–1059. 6. Толмачев С. Н. Применение углеродных коллоидных наночастиц в мелкозернистых цементных бетонах / С.Н. Толмачев, Е.А. Беличенко. – Харьков : ХНАДУ, 2014. – 152 с. 7. Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete / Plank J., Schroeﬂ C., Gruber M. a.o. / *Journal of Advanced Concrete Technology*. – Vol. 7. – № 1. – 2009. – P. 5–12. 8. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Yu. Olevych // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2016. – № 6/6 (84). – P. 50–57. 9. Саницький М. А. Наномодифіковані портланд-цементні композиції з високою міцністю у ранньому віці / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, Т. А. Мазурак // *Будівельні матеріали і вироби*. – 2016. – № 1. – С. 34–37. 10. Баженев Ю. М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю. М. Баженев, В. С. Демьянова, В.И. Калашников. – М. : Изд-во АСВ, 2006. – 368 с. 11. Коротких Д. Н. Дисперсное армирование структуры бетона при многоуровневом трещинообразовании // *Строительные материалы*. – 2011. – № 3. – С. 96–99. 12. Високоміцні самоупільнювальні бетони на основі дисперсно-армованих цементуючих систем / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич, М. С. Стечишин // *Будівельні матеріали і вироби*. – 2015. – № 1. – С. 10–14.

References

1. Ananich S. A., Buznik P. K., Sukharev A. I. Fortifikatsiya [Fortification], Moskow, Voennoe izdatelstvo ministerstva oborony Publ., 1964, 446 p. (in Russian). 2. Sakulich A. R. Nanoscale characterization of engineered cementitious composites (ECC), 2010, pp. 169–175. 3. Kanchanason V., Plank J. C-S-H – PCE Nanocomposites for Enhancement of Early Strength of Cement, IBAUSIL 19, 2015, Weimar, Vol. 1, pp. 759–766. 4. Jo B.-W., Kim C.-H., Tae G., Park J.-B. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles, *Construction and Building Materials*, No. 21, 2007, pp. 1351–1355. 5. Konsta-Gdoutos M. S., Metaxa Z. S., Shah S. P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials, *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, No 7, 2010, pp. 1052–1059. 6. Tolmachev S. N., Belichenko E. A. Primenenie ugleodnykh kolloidnykh nanochastits v melkozernistyykh tsementnykh betonakh [The application of colloidal carbon nanotube in fine grained cement concretes]. Kharkov, KhNADU Publ., 2014, 152 p. (in Russian). 7. Plank J., Schroeﬂ C., Gruber M. Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 7, No 1, 2009, pp. 5–12. 8. Marushchak U., Sanytsky M., Mazurak T., Olevych Yu. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2016, No 6/6 (84). pp. 50–57. 9. Sanytsky M. A., Marushchak U. D., Mazurak T. A. Nanomodyfikovani portlandtsementni kompozytsiyi z vysokoyu mitsnistyu u rannomu vitsi [Nanomodified Portland cement compositions with high strength in early age], *Budivelni materialy i vyroby*, 2016. No 1, pp. 34–37 (in Ukrainian). 10. Bazhenov Yu.M., Demyanova V. S., Kalashnikov V. I. Modifitsirovannye vysokokachestvennye betony [Modified high-quality concrete], Moskow, Publ. ASV, 2006, 368 p. (in Russian). 11. Kоротких D. N. Dispersnoe armirovanie struktury betona pri mnogourovnevnom treshchinoobrazovanii [Dispersed reinforcement of the structure of concrete with multilevel crack formation], *Stroitelnye materialy*, No 3, 2011, pp. 96–99. (in Russian). 12. Sanytsky M. A., Marushchak U. D., Kirakevych I. I., Stechyshyn M. S. Vysokomitsni samoushchilnyuvalni betony na osnovi dyspersno-armovanykh tsementuyuchykh system [High-strength selfcompacting concrete based on the disperse reinforced cementing systems], *Budivelni materialy i vyroby*, 2015, No 1, pp. 10–14 (in Ukrainian).