

А. Ф. Хузин, М. Г. Габидуллин, Р. З. Рахимов,
А. Н. Габидуллина, О. В. Стоянов

МОДИФИКАЦИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, цементный камень, бетон, ультразвуковая диспергация.

В работе представлены результаты исследования влияния углеродных нанотрубок различного производства на кинетику набора прочности цементного камня и бетона. Установлено, что введение микродоз углеродных наночастиц вместе с пластифицирующими добавками позволяет ускорить набор прочности цементного камня и бетона в ранние сроки твердения.

Keywords: carbon nanotubes, cement stone, concrete, ultrasonic dispersion.

In this study presented results of influence of different carbon nanotubes to the curing rate of cement mix and concrete. Established that use of small doses of carbon nanotubes with additives allows to accelerate of cement compositions curing in early ages.

Сегодня рынок предлагает очень широкий ассортимент различных добавок для улучшения качества бетонов. При этом предполагается увеличение прочности бетонов при сохранении расхода вяжущего или экономия расхода вяжущего при сохранении прочности, а также улучшение удобоукладываемости бетонной смеси. Стоимость наиболее известных отечественных и зарубежных добавок (пластификаторов, суперпластификаторов, гиперпластификаторов и др.) изменяется в широких пределах. Высокая цена наиболее известных отечественных и зарубежных добавок способствует повышению себестоимости конечного продукта, и поэтому не все производители стремятся использовать эти добавки.

В последние десятилетия с целью модификации цементных композитов на ряду с химическими и минеральными добавками стали применять наноразмерные частицы, начиная от фуллеренов, нанотрубок, нанопроводов до квантовых точек и квантовых кораллов [1].

Применение тех или иных наноразмерных частиц в качестве модификатора различных строительных материалов зависит от особенностей структурообразования композита, условиями повышения эксплуатационных свойств и параметров структуры композита [2].

Бетон представляет из себя хрупкий материал со связующим веществом в виде цементного теста, который имеет пористую структуру, включающую микро- и мезопоры. Свойства бетонной смеси и их изменение, главным образом, зависят от гидратации цемента [3].

Использование углеродных нанотрубок (далее УНТ) в цементных композитах, по большей части, направлено на создание армирующего эффекта на наноразмерном уровне. В дополнение к известным преимуществам этих материалов, включающее в себя чрезвычайно высокую прочность [4] и модуль Юнга [5], показатели упругости [6], выгодные электронные [7] и теплоустойчивые свойства [8], в мезопористой структуре бетона наноразмерное армирование потенциально обладает качеством наполнителя, способствующего получению более плотного

материала; для замедления и предотвращения развития трещин в ранние сроки твердения, а также для повышения качества границы раздела фаз матрица-заполнитель в целом. Как результат, с применением УНТ можно получить более прочный и жесткий бетон [9].

Однако внедрение углеродных нанотрубок в строительное производство имеет ряд сложностей, основные из которых:

- отсутствие достоверных и полных сведений влияния наноразмерных частиц на окружающую среду и здоровье человека;
- несовершенство технологического оборудования, используемого в промышленности;
- повышенная склонность углеродных нанотрубок к агломерации, что затрудняет их равномерное распределение по композиту и др.

Последний факт не позволяет полностью использовать их высокий модуль упругости (в 5 раз выше стали) и прочность (в 8 раз выше стали) при очень низкой плотности [5, 10, 11, 12]. Так же некоторые авторы указывают на недостаточно высокое сцепление нанотрубок с цементной матрицей [13].

В полимерных композиционных материалах УНТ могут быть распределены в растворителе, пригодном для производства композита. В металлических или керамических композитах могут быть использованы механические методы, такие, как совместный помол. Применение данных подходов считается затруднительным по ряду факторов:

- типичные растворители, используемые для полимерных композитов, могут оказать неблагоприятное воздействие на гидратационные свойства портландцементных композитов;

- относительная невысокая твердость некоторых компонентов портландцемента, таких как гипс, означает, что диспергация УНТ путем совместного помола с вяжущим не будет эффективно.

Вместо этого, исследователи сосредоточили свое внимание на методах диспергации, совместимых с химией портландцемента. Основной подход заключается в том, чтобы применять

повсеместно используемые модификаторы, такие как супер- и гиперпластификаторы в качестве диспергирующих агентов [14].

Исследования на сегодняшний день показывают, что способ диспергирования в поликарбоксилатах или в растворах полиакриловой кислоты может быть успешно применен для многослойных УНТ (МУНТ), в то время как нафталин сульфонаты более привлекательны для однослойных УНТ (ОУНТ). В некоторых случаях МУНТ были функционализированы присоединением групп карбоновой кислоты для улучшения диспергируемости [15].

Другим способом диспергации, применяемом в ряде работ касательно ОУНТ [16], является ультразвуковая обработка смеси цемента и УНТ в среде изопропанола с последующим выпариванием растворителя [17].

Анализ работ, полученных разными авторами, при исследовании наноструктурированных УНТ цементных композитных материалов, показывает неоднозначность результатов, т.к. в одних случаях введение УНТ приводит к значительному повышению у композита прочности на сжатие, модуля упругости и твердости, а в других случаях может способствовать незначительному изменению прочности на сжатие или значительному снижению модуля Юнга. Наилучшие результаты показывают увеличение на 50% прочности при сжатии образца с введением МУНТ, увеличение твердости на 600% по Виккерсу на ранних стадиях гидратации образца с ОУНТ и увеличение модуля Юнга на 227% для образца с МУНТ. Неоднозначные результаты характерны и при оценке уровня увеличения прочности при изгибе образцов с УНТ по сравнению с образцами без УНТ.

Экспериментальная часть

В процессе исследований были использованы следующие материалы:

а) вяжущее:

- портландцемент марки ПЦ 500-ДО-Н ГОСТ 10178-85 ЗАО «Осколцемент».

б) заполнители:

- щебень фракции 5-20 марки по прочности (дробимости) «1200» из плотных габбро-диоритовых горных пород для строительных работ по ГОСТ 8267-93 (Челябинская область, Саткинский р-н, р.п.Бердяуш);

- песок обогащенный средний с модулем крупности 2,5 по ГОСТ 8736-93; (ПО «Нерудматериалы», г. Казань);

в) модифицирующие добавки:

- суперпластификатор «Полипласт СП-1» по ТУ 5870-005-58042865-05 (в форме порошка) для бетонов и строительных растворов;

- комплексная добавка «КДУ-1» по ТУ 5745-002-89182778-2012, ускоряющая твердение бетона и строительного раствора;

- Viscocrete 20 НЕ производства Sika (Швейцария);

- УНТ, полученные от двух производителей: Arkema (Франция) и Нанотехцентр (Тамбов, Россия).

Средний размер агломератов УНТ различных производителей исследовали с помощью лазерного анализатора частиц HORIBA's LA-950. Принцип работы LA-950 основан на статическом рассеянии лазерного света (ISO 13320).

Ультразвуковое воздействие осуществлялось ультразвуковым диспергатором марки УЗД1-0,063/22 с частотой 22 кГц, объемом озвучивания 0,5 л и амплитудой смещения 70 мкм. На рисунках 1, 2 представлены микрофотографии углеродных нанотрубок.

Результаты исследований

С целью измельчения и равномерного распределения агломератов углеродных нанотрубок в матрице цементного композита их подвергали ультразвуковой обработке в среде пластифицирующей добавки, растворенной в воде затворения.

Данные испытаний показывает, что средний размер исходных нанотрубок Arkema, поставляемых фирмой Graphistrength, на 18% больше среднего размера частиц УНТ ТАУНИТ фирмы «Нанотехцентр». Однако, в течение 5-ти минутной обработки нанотрубок Аркема ультразвуком средний размер их частиц уменьшается с 390,9 мкм до 26,27 мкм (примерно в 15 раз). Средний размер частиц УНТ «ТАУНИТ» после УЗД снижается с 332,25 мкм до 72,25 мкм (примерно в 4,5 раза).

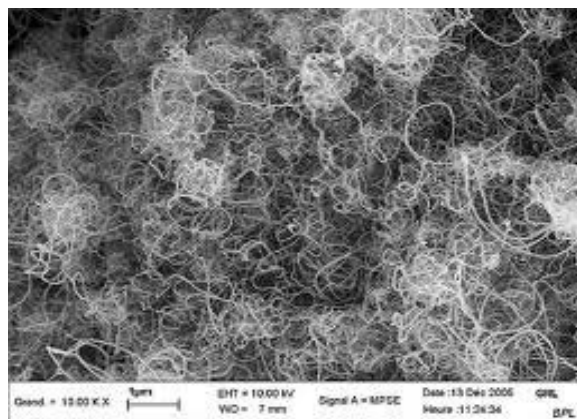
Результаты испытаний по определению предела прочности на сжатие образцов-кубиков цементного камня модифицированного наноструктурированными добавками в возрасте 3, 14 и 28 суток приведены в таблице 1.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что введение в состав цементного теста оптимального количества УНТ «Graphistrength» и «Таунит» позволяет значительно увеличивать прочность цементного камня, особенно в ранние сроки твердения.

Из бетонных смесей с добавками и без добавок были изготовлены контрольные образцы-кубы размером 10х10х10 см³. Стандартные образцы-кубы первые 8 часов твердения были подвергнуты «мягкому» режиму тепловлажностной обработки: предварительная выдержка – 30 минут, повышение температуры до 35°C в течение 1 часа и выдержке при этой температуре в течение 6 часов. Далее образцы расплубливались и через 30 минут испытывались на сжатие. Хранение оставшихся образцов проводилось в нормальных условиях. Испытания оставшихся образцов проводились в возрасте 1, 3 и 28 суток.

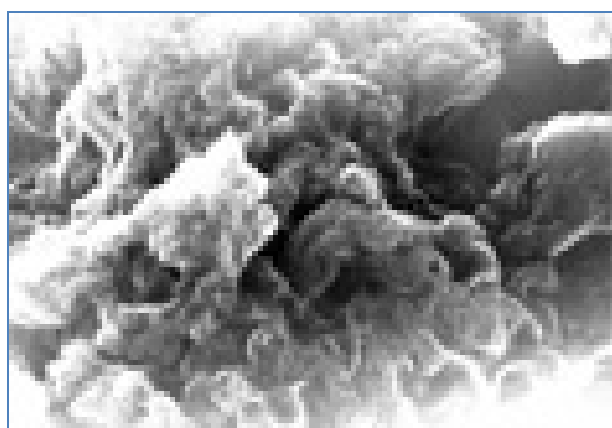


а

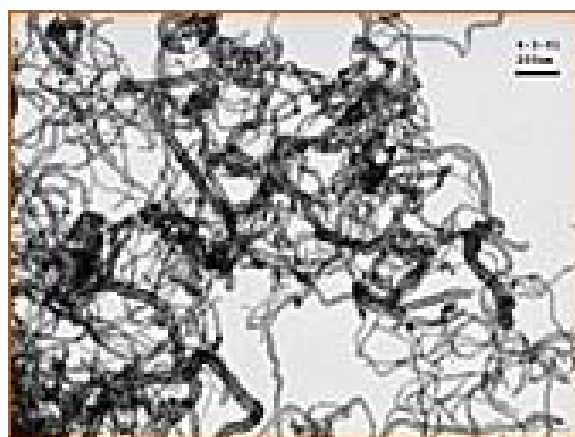


б

Рис. 1 - Общий вид глобул нанотрубок "Graphistrength" с размером частиц 200-400 мкм (а) и УНТ Graphistrength при 20000х увеличении (б)



а



б

Рис. 2 - УНТ Таунит при 20000х увеличении (а) и общий вид глобул (б)

Таблица 1 - Влияние наномодифицированных добавок на кинетику набор прочности цементного камня

№ состава	Добавка	Вид УНТ	Содержание УНТ	Прочность на сжатие, МПа			
				1 сутки	3 суток	7 суток	28 суток
1	СП-1=1%	-	-	35,8	77,4	85,3	98,8
2	СП-1=1%	Аркема	0,0005%	50,4	92,6	96,5	108,1
3	СП-1=1%	Аркема	0,001%	44,5	88,4	105,3	124,2
4	СП-1=1%	Таунит	0,0005%	51,3	88,4	97,2	105,8
5	СП-1=1%	Таунит	0,001%	47,2	79,0	109,1	139,2
6	Sika VC HE	-	-	40,5	108,9	115,6	139,7
7	Sika VC HE	Аркема	0,0005%	55,5	77,5	113,0	130,3
8	Sika VC HE	Аркема	0,001%	53,3	88,4	118,9	148,8
9	Sika VC HE	Таунит	0,0005%	51,5	95,3	117,5	139,5
10	Sika VC HE	Таунит	0,001%	49,9	99,6	120,7	141,3
11	КДУ-1 = 1,6%	-	-	41,7	95,6	109,3	139,6
12	КДУ-1 = 1,6%	Аркема	0,0005%	60,6	109,4	133,6	159,2
13	КДУ-1 = 1,6%	Аркема	0,001%	53,0	120,6	144,2	168,5
14	КДУ-1 = 1,6%	Таунит	0,0005%	56,4	106,7	131,7	155,3
15	КДУ-1 = 1,6%	Таунит	0,001%	54,4	117,8	140,8	163,9

Для приготовления, дозирования, перемешивания и уплотнения бетонной смеси было использовано действующее на заводе смесительное и формовочное оборудование.

Результаты исследования составов бетона на сжатие и изгиб, проведенные на базе лаборатории ЖБИ МУП «Казметрострой», представлены в таблице 2.

Анализ результатов, приведенных в таблице 2 показывает, что введение наномодифицированной добавки КДУ-1 в бетонную смесь позволяет снизить расход цемента в бетоне до 355 кг/м^3 , и увеличить прочность данного состава на сжатие и на изгиб в 28 суточном возрасте на 44 и 61% соответственно по сравнению с составами, модифицированным добавкой СП-1 («Полипласт»).

Таблица 2 - Кинетика набора прочности бетона, модифицированного наноструктурированными добавками

№	Цемент, кг	Песок, кг	Щебень, кг	СП-1	КДУ-1	Прочность на сжатие, МПа					Прочность на изгиб, МПа
						8 часов	1,5 суток	3 суток	7 суток	28 суток	28 суток
1	490	685	1200	1%		19	45	47,3	58,7	65	6,381
2	490	685	1200		1,6%	23,7	59,7	67,5	70,8	71,2	7,113
3	355	795	1190	1%		9,3	29,5	36,6	42,8	50,5	3,72
4	355	795	1190		1,6%	17,2	53,6	58,4	67	72,3	6,08

Заключение

Одним из основных факторов, сдерживающих использование углеродных наночастиц в практике производства бетонных изделий – сложность равномерного распределения микродоз наномодификатора в объеме цементного композита. Применение ультразвуковой обработки позволяет эффективно распределять углеродные нанотрубки, что приводит к повышению скорости набора прочности цементного камня и бетона, особенно в ранние сроки твердения.

Литература

- Лесовик В.С. Наносистемы в строительном материаловедении – прорыв в будущее. // Технолог, 2008 г., №8.
- Королев Е.В. Основные принципы практической нанотехнологии в строительном материаловедении // Научный Интернет-журнал «Нанотехнологии в строительстве», № 1, 2009. – С. 66-79.
- Баженов Ю.М. Технология бетона.уч. пособие для вузов, М. Высш. шк. 1987 г. 415 с.
- Yu, M.-F.; Lourie, O.; Dyer, M.J.; Moloni, K.; Kelly, T.F.; and Ruoff, R.S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. Science 2000, 287, 637–640.
- Salvetat, J.-P.; Bonard, J.-M.; Thomson, N.H.; Kulik, A.J.; Forró, L.; Benoit, W.; and Zuppiroli, L. Mechanical properties of carbon nanotubes. Appl. Phys. A Mat.Sci. Process. 1999, 69, 255–260.
- Walters, D.A.; Ericson, L.M.; Casavant, M.J.; Liu, J.; Colbert, D.T.; Smith, K.A. and Smalley, R.E. Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes. Appl. Phys. Lett. 1999, 74, 3803–3805.
- Sinnott, S.B.; Andrews, R. Carbon nanotubes: Synthesis, properties and applications. Crit. Rev. Sol. St. Mat. Sci. 2001, 26, 145–249.
- Berber, S.; Kwon, Y.-K.; Tomanek, D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett. 2000, 84, 4613–4616.
- Raki, L.; Beaudoin, J.J.; Alizadeh, R.; Makar, J.M.; Sato, T. Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. Materials, v. 3, pp. 918-942, Feb. 3, 2010.
- Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М: Техносфера. 2003. 336 с..
- Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. — М.: Бином, 2006. — 293 с.
- Трамбовецкий В.П. Союз нанотехнологий и строительства. Часть 2 // Научный Интернет-журнал «Нанотехнологии в строительстве», № 2, 2009. – С. 35-41.
- Фаликман В.Р. Об использовании нанотехнологий и наноматериалов в строительстве. Часть1 // Научный Интернет-журнал «Нанотехнологии в строительстве», № 1, 2009. – С. 24-34.
- А.Ф. Хузин, М.Г. Габидуллин, Н.М. Сулейманов, П.Н. Тогулев. Влияние добавки наномодификатора на основе углеродных нанотрубок на прочность цементного камня // Известия КГАСУ, №2 (16), 2011. – с.185-189.
- Li, G.Y.; Wang, P.M.; Zhao, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. Carbon 2005, 43, 1239–1245.
- Makar, J.M.; Margeson, J.; Luh, J. Carbon nanotube/cement composites-early results and potential applications, Construction Materials. In Proceedings of ConMat'05 and Mindess Symposium, Vancouver, Canada, 22–24 August 2005.
- Cwirzen, A.; Habermehl-Cwirzen, K.; Penttala, V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. Adv. Cem. Res. 2008, 20, 65–73.

© А. Ф. Хузин – асп. КГАСУ, airat-khuzin2010@yandex.ru; М. Г. Габидуллин – д-р техн. наук, проф. КГАСУ, gabmah@mail.ru; Р. З. Рахимов – д-р техн. наук, проф. КГАСУ, Rahimov@ksaba.ru; А. Н. Габидуллина – ст. науч. сотр. Института механики и машиностроения КНЦ РАН, aikin071@yandex.ru; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.