

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

ВЛИЯНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ НА МАКРО- И МЕЗОСТРУКТУРУ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Ключевые слова: цементный камень (ЦК), многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), поры, трещины, новообразования, макро- и мезоструктура.

Приводится способ получения комплексной наномодифицированной добавки на основе МУНТ, заключающийся в предварительной подготовке суспензии путем диспергации наночастиц в среде изопропилового спирта и последующего их перемешивания с ПАВ. Полученный премикс из расчета 0,0005% МУНТ от расхода цемента вводился в состав цементного теста. Представлены результаты исследования структуры ЦК, модифицированного МУНТ («Arcema», Франция), с использованием электронного микроскопа и ПК «Структура» на макро- и мезоструктурном уровнях.

Keywords: cement stone (CC), multiwall carbon nanotubes (MWCNTs), pores, cracks, neoplasms, macro and mesostructure.

We present a method for producing complex nano-modified MWCNT-based additives, which consists in the preliminary preparation by suspensions of nanoparticles in the dispersion medium of isopropyl alcohol and then mixing them with surfactants. The resulting premix rate of 0.0005% from MWCNTs injected cement consumption in the cement paste. The results of studies of the structure of the CC-modified MWCNTs («Arcema», France), using an electron microscope and a PC "Structure" at the macro and mesostructural levels.

Введение

В мировой строительной индустрии стремительно возрастают доля и роль высокопрочных бетонов, способствующих развитию архитектурных форм и функционально новых видов сооружений. Бетоны классифицируют как многокомпонентные композиционные материалы на основе минеральных вяжущих, свойства которых могут регулироваться в широких пределах за счет модификации различными добавками, в том числе наноуровня.

Для модификации цементных композиций добавками наноуровня последние десятилетия ведутся систематические исследования эффективности применения углеродных нанотрубок [1-3], наиболее эффективными из которых являются многослойные (МУНТ). Это связано, главным образом, с не высокой ценой (60-100 рублей за 1 г), по сравнению с однослойными нанотрубками (7500-1000 рублей за 1 г) и другими наночастицами.

Основным достоинством МУНТ является их аномально высокая поверхностная энергия и сильное дисперсионное взаимодействие с ингредиентами цементных композитов. Благодаря этому МУНТ вводится в состав композитов в микродозах, равных 0,001-0,0005% от массы цемента, что обусловлено не только экономией, но и агрегативной устойчивостью нанотрубок, а также обеспечением при этом высоких физико-механических цементных композитов.

Изучение опыта использования МУНТ для модификации цементных композиций позволило установить в основном их высокую эффективность влияния на прочность, в особенности в ранние сроки твердения, на повышение трещиностойкости, морозостойкости, водонепроницаемости и др.

Незначительное количество работ по комплексному исследованию процессов структурообразования

модифицированных МУНТ, не дает однозначного ответа на механизмы формирования новообразований, их объема, вида, размерности, дифференциальной пористости. В связи с этим проведение комплексных исследований влияния добавок МУНТ на свойства и структуру цементных композитов **является актуальной задачей**. В ранее опубликованных наших работах [4, 5] исследовалась структура цементного камня (ЦК), сформировавшегося в раннем возрасте (1 сутки). При этом с использованием электронного микроскопа были выявлены и измерены с высокой точностью (до 1 нм) размеры гидратных новообразований, параметры усадочных трещин. Достоверность и корректность полученных результатов, по мнению авторов, было достигнуто благодаря использованию многоуровневого изучения структуры ЦК в системе: «макро:мезо:микро:нано». На разных уровнях применялось пиксельное моделирование структурных элементов ЦК, например, усадочных трещин или конфигурации гидратных кристаллических новообразований.

Целью исследований является разработка комплексной наномодифицированной добавки (КНМД) на основе МУНТ и изучение ее влияния на структуру ЦК.

Обоснование выбора материалов и методов исследования

При обосновании выбора вяжущего для цементной матрицы этого бетона был выбран бездобавочный низкоалюминатный Вольский портландцемент марки 500 нормируемого минералогического состава.

Основными критериями выбора вида МУНТ было их наличие на рынке РФ, доступность и приемлемая цена. С учетом этих факторов в качестве нанодобавки использовали: МУНТ

«Graphistrength»TM C100 («Arkema», Франция), МУНТ в составе наномодификатора «Таунит» в виде сухого порошка (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), МУНТ «ФУНТ» (КФТИ им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, Казань).

Экспериментальная часть

Распределение частиц МУНТ по размерам, определенное с помощью лазерного анализатора, приводится в таблице 1.

Таблица 1 - Распределение частиц МУНТ по размерам

Диапазон размеров, нм	Доля частиц МУНТ, %		
	ФУНТ	Таунит	Graphistrength
0-100нм	0	0	0
100-1000нм	0	0	0
1-10 мкм	2	0,4	0,2
10-100 мкм	54,25	17	8,5
100-1000мкм	43,75	76,2	90,8
1-3 мм	0	6,4	0,5

Анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что одним из главных недостатков МУНТ является агрегирование наноразмерных частиц углеродных нанотрубок размером в десятки нанометров в крупные глобулы величиной в 10-1000 мкм. Поэтому, для повышения эффективности введения МУНТ в виде добавок в цементные композиты, нами [6-8] использована ультразвуковая (УЗ) диспергация глобул наночастиц для их перевода в более мелкие наноразмерные агрегаты, которые чем меньше, тем большее влияние оказывают на свойства композита. Диспергация осуществлялась с помощью УЗД1-0,063/22 с выходной мощностью 63 Вт и рабочей частотой 22 кГц. Оценка распределения частиц по размерам проводилась на дисперсионных лазерных анализаторах Horiba Analyzer LA-950.

Установлены зависимости влияния времени ультразвукового (УЗ) воздействия на распределение частиц по размерам МУНТ и комплексной наномодифицированной добавки. Доказано, что в течение пятиминутной ультразвуковой обработки МУНТ «Graphistrength» средний размер их частиц уменьшается с 390,9 мкм до 0,7 мкм (в среднем 560 раз), для «ТАУНИТ» снижается с 332,25 мкм до 3,64 мкм (в 90 раз) и для «ФУНТ» снижается с 90,55 мкм до 7,62 мкм (в 12 раз). УЗ диспергация комплексной добавки, включающей СП-1, средний размер частиц которой составляет 167,54 мкм, и МУНТ приводит к получению премикса со средним размером частиц: 101,77 мкм для «Graphistrength»; 132,35 мкм для «ТАУНИТ»; 99,87 мкм для «ФУНТ».

Если за критерий оценки эффективности влияния МУНТ на свойства ЦК принять прочность в ранние сроки твердения, то она в большей мере проявляется при гомеопатической дозировке – 0,0005-0,0025% МУНТ от расхода цемента.

Доказано экспериментами, что введение в ЦК 0,0005% «Graphistrength» или «Таунит» приводит к увеличению прочности в 2,4 раза в возрасте 12 часов и в 1,3 раза в возрасте 28 суток по сравнению с контрольными образцами без МУНТ. Результаты исследования кинетики набора прочности ЦК, модифицированного комплексной наномодифицированной добавкой, представлены в таблице 2.

Ускоренное протекание гидратационных процессов в цементном камне в присутствии МУНТ подтверждается данными термической калориметрии (рис. 1). Видно (рис.1), что достижение максимума температуры с добавкой СП-1 наступает на 2-3 часа позднее, чем для контрольного состава, но при этом максимальная температура выше на 6°C. При введении комплексной добавки (СП-1+0,0005%МУНТ) на основе «Graphistrength» или «Таунит» происходит полная нейтрализация замедляющего действия суперпластификатора, благодаря присутствию в добавке наночастиц в виде МУНТ, действующих как ускоритель гидратации.

Таблица 2 - Влияние «Graphistrength» и «Таунит» на прочность ЦК

№ состава	СП-1, %	SicaViscoCrete 20 HE	BeniTexКДУ-1	МУНТ «Graphistrength».	МУНТ «Таунит»
1	-	-	-	-	-
2	1	-	-	0.0005	-
3	-	0,5	-		-
4	-	-	1,6		-
5	1	-	-	-	0.0005
6	-	0,5	-	-	
7	-	-	1,6	-	
№ состава	В/Ц	Прочность на сжатие, МПа			
		12 часов	1 сутки	3 суток	28 суток
1	0,27	12,4	31,3	78.7	99.49
2	0,22	21,5	47,4	90.6	113.0
3	0,24	24,2	52,31	98,7	135,3
4	0,22	30,3	56,94	94,7	161,6
5	0,223	19,9	48,46	88.7	113.0
6	0,24	24,1	50,11	95,6	132,3
7	0,22	29,5	58,84	96.2	158.7

При этом максимальная температура гидратации выше на 12 и 14°C соответственно для «Graphistrength» и «Таунит», чем для контрольного образца, что свидетельствует об интенсификации гидратационных процессов при введении наночастиц.



Рис. 1 - Кинетика тепловыделения при гидратации ЦК на Вольском портландцементе: 1 - без добавки; 2 - с добавкой 1% СП-1; 3 - с добавкой (1% СП-1 + 0,0005% «Graphistrength»); 4 - с добавкой (1% СП-1 + 0,0005% «Таунит»)

Таким образом, установлено, что разработанная КНМД способствует повышению прочности ЦК, особенно в раннем возрасте, и ускоряет процессы гидратации.

Для установления механизма ускоренной гидратации клинкерных минералов цемента при твердении ЦК, модифицированного МУНТ, и повышения его ранней прочности, были проведены комплексные исследования структуры на четырех масштабных уровнях: макро, мезо, микро и нано. В данной работе представлены результаты исследования на первых двух уровнях в той же последовательности, что и для ЦК без МУНТ [4]. С использованием сканирующего электронного микроскопа была произведена съемка поверхности ЦК при тех же значениях увеличения на различных участках: на внутренней поверхности пор, в межзерновом пространстве непрореагировавших зерен цемента, в трещинах. Обработку изображений и считывание структурных составляющих осуществляли с помощью ПК «Структура».

Макроуровень (x100)

На фрагменте шлифа образца размером 1,175 x 0,877 мм, площадью 1,03 мм² или примерно 1 мм² были обнаружены и измерены следующие структурные неоднородности и дефекты, которые отрицательно воздействуя на эксплуатационные свойства затвердевшего камня:

- крупные макропоры диаметром d, мкм: d = 114 - 1 шт, d = 100 - 1 шт, d = 113 - 1 шт, d = 124 - 1 шт d = 93 - 1 шт, 102 - 1 шт, 53-1 шт, 48-1 шт;
- капиллярные поры диаметром d, мкм: d=38 - 1 шт., d=20 - 2 шт., d=15 - 1 шт., d=17 - 1 шт;
- зерна цемента размером, мкм: 29, 54, 83, 31, 42, 35, 33, 50, 25, 22, 24.

Более мелкие микро-, мезо- и нанопоры были определены с помощью обработки изображений поверхности цементного камня ПК «Структура». Анализ полученных кривых позволил установить, что на поверхности скола ЦК с МУНТ при небольшом увеличении (x100-400) удалось обнаружить и измерить только крупные поры

размером свыше 2000 нм. При этом доля пор от 2000 до 5000 нм составляет 50,22%, пор свыше 5000 нм - 49,78%, пор менее 100 нм, от 100 до 500 нм и от 500 до 1000 нм не обнаружено.

Мезоуровень (x400-2000)

На этом масштабном уровне была определена при помощи ПК «Структура» дифференциальная пористость и градация пор по размерам (рис. 2в,г), исследовался характер усадочных трещин, которые были обнаружены на внутренней поверхности макропоры (рис. 2а,б).

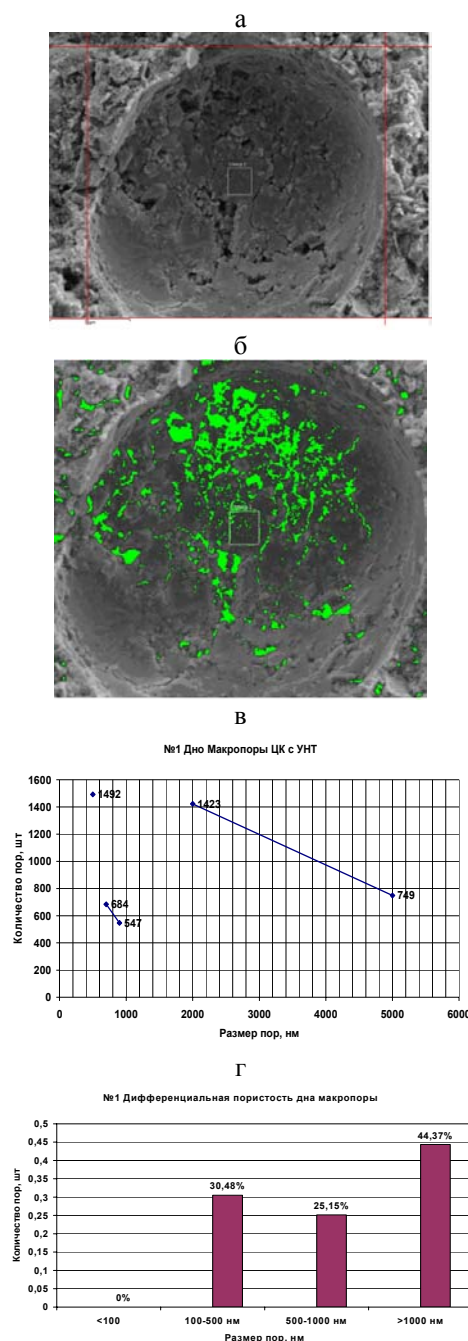


Рис. 2 - Структура стенок макропоры ЦК, покрытая усадочными трещинами: а - характер поверхности с электронного микроскопа (x400), б - изображение поверхности после конвертации с помощью ПК «Структура», в - характер кривой дифференциальной пористости, г - гистограмма градации пор по размерам

Видно (рис. 2в,г), что поры распределены следующим образом: 100-500 нм – 30,48%, 500-1000 нм – 25,15% и пор размером более 1000 нм – 44,37%. Такое распределение связано с тем, что на этом масштабном уровне не обнаруживаются поры малых размеров из-за незначительного увеличения заданного микроскопом.

Поэтому представленное выше соотношение пор по размерам не совсем корректно, т.к. не отражает реального значения пористости.

Выявлено наличие 20-ти усадочных трещин (рис. 3). Видно, что очень редкие трещины соединяются или пересекаются между собой и не образуют непрерывную сетку. Увеличение изображения трещин показывает, что ее берега соединены новообразованиями.

У всех трещин были определены геометрические параметры (длина, ширина раскрытия, коэффициент длины и коэффициент формы).

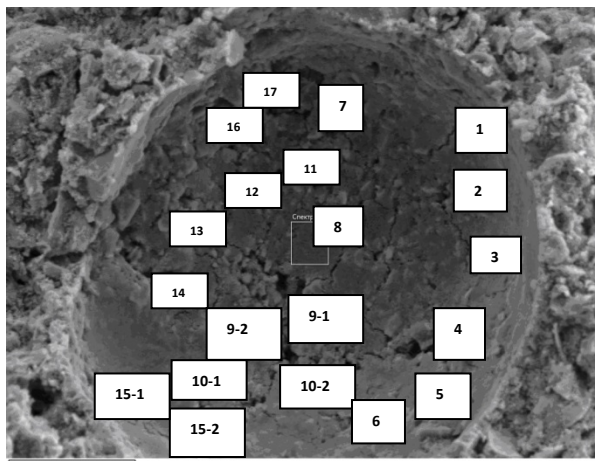


Рис. 3 - Картография местоположения 20-ти усадочных трещин на внутренней поверхности крупной поры

Для определения расположения трещин на внутренней поверхности поры и удобства измерения их геометрических размеров была разработана картография трещин (рис. 3). Предварительно для каждой трещины с помощью ПК «Структура» были разработаны 20-ть пиксельных модели более подробно представленных в нашей ранней работе [1]. Для каждой трещины были определены геометрические параметры (длина, ширина раскрытия, коэффициент длины и коэффициент формы).

Результаты измерения параметров трещин позволили установить следующее: длина (протяженность) трещин L лежит в интервале от 9162 до 36239 нм при среднем значении 20318 нм, максимальная ширина раскрытия $\delta_{\max}$ от 236 до 1367

нм (1367 нм), минимальная ширина $\delta_{\min}$ от 68 до 694 нм (209 нм). Определено отношение длины трещины к его максимальной ширине раскрытия $K_1 = L/\delta_{\max}$ и отношение максимальной ширины раскрытия к минимальной $K_2 = \delta_{\max}/\delta_{\min}$, соответственно равные 27,75 и 3,25.

Выводы

На микрофотографиях мезоструктурного уровня ЦК суточного возраста, модифицированного 0,0005% МУНТ, выявлены и измерены параметры усадочных трещин, для которых были разработаны пиксельные компьютерные модели, обеспечившие точное измерение протяженности трещин, максимальную и минимальную ширину раскрытия, рассчитать коэффициент длины и формы.

Установлены следующие усредненные параметры усадочных трещин:

- длина 20318 нм,
- максимальная ширина – 1367 нм,
- коэффициент длины, равный 27,75,
- коэффициент формы - 3,25.

Литература

1. Raki, L.; Beaudoin, J.J.; Alizadeh, R.; Makar, J.M.; Sato, T. Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. Material, V.3., pp. 918-942, Feb. 3, 2010.
2. Xiang, X.J.; Torwald, T.L.; Staedler, T.; Trettin, R.H.F. Carbon Nanotubes as a new reinforcement material for modern cement based binders. In: Proceedings of 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction NICOM2, Bilbao, Spain, 13-16 November 2005; pp. 209-213.
3. Урханова Л.А., Буянтуев С.Л., Лхасаранов С.А., Кондратенко А.С. Бетоны на композиционных вяжущих с нанодисперсной фуллеренсодержащей добавкой / Нанотехнология в строительстве. 2012. - №1. – С. 34-45.
4. Габидуллин М.Г., Хузин А.Ф., Рахимов Р.З., Габидуллина А.Н., Стоянов О.В. Структурная организация цементного камня. Вестник Казанского технологического университета, 17, 1, 53-58 (2014).
5. Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З., Хузин А.Ф., Стоянов О.В., Габидуллина А.Н. Микро и наноструктура цементного камня. Вестник Казанского технологического университета, 17, 1, 70-73 (2014).
6. Хузин А.Ф., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З., Габидуллина А.Н., Стоянов О.В. Модификация цементных композитов углеродными нанотрубками. Вестник Казанского технологического университета, 16, 5, 115-118 (2013).
7. Габидуллин М.Г., Хузин А.Ф., Сулейманов Н.М., Тогулев П.Н. Известия казанского государственного архитектурно-строительного университета, №2 (16), 185-189 (2013).
8. Габидуллин М.Г., Хузин А.Ф., Рахимов Р.З., Ткачев А.Г., Михалева З.А., Толчков Ю.Н. / Строительные материалы, №3, 57-59 (2013).