

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

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ НА МИКРО- И НАНОСТРУКТУРУ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Ключевые слова: цементный камень (ЦК), многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), микро- и наноструктура, новообразования, поры.

В работе представлены результаты исследования структуры ЦК суточного возраста, модифицированного комплексной добавкой на основе МУНТ «Grafistrenh», с использованием электронного микроскопа и ПК «Структура» на микро- и наноструктурном уровнях. Установлена морфология гидратных новообразований в виде C-S-H(I), портландита, геля и определены их размеры, а также значения дифференциальной пористости и градация пор по размерам.

Keywords: cement stone (CC), multiwall carbon nanotubes (MWCNTs), micro-and nanostructure, neoplasms, pores.

The results of studies of the structure of the CC day-old modified complex additive based on MWCNT «Grafistrenh», using an electron microscope and a PC "Structure" at the micro- and nanoscopic levels. Established tumors in morphology hydrate form C-SH (I), portlandite, gel and identified by their size, as well as the differential values of porosity and pore size gradation.

Введение

Сегодня многие авторы считают, что решающее влияние на свойства цементных композитов оказывают процессы, происходящие на высших структурных уровнях, которые следует изучать на микро-, нано- и атомных масштабных уровнях [1-3]. С учетом этого, в ранее опубликованных наших работах [4,5] исследовалась структура чистого (без добавки) ЦК на 4-х масштабных уровнях в системе «макро:мезо: микро:нано», а в следующей работе [6] изучалось влияние наномодифицированной добавки на основе МУНТ на макро- и мезоструктуру камня.

Данная работа развивает предыдущие исследования и направлена на определение влияния микродоз МУНТ на формирование гидратных новообразований в ранние сроки твердения ЦК, их идентификацию, определение габитуса и геометрических размеров.

Микроуровень (x 15000)

Наличие дефектов ЦК в виде усадочных трещин, капиллярных пор, установленных на мезоструктурном уровне [1,3], способствовало необходимости более подробного исследования ее структуры на микро (x10000-15000) и наномасштабных (x20000-50000) уровнях. Для этого с использованием электронного микроскопа и ПК «Структура» были определены и изучены на различных участках поверхности ЦК: дифференциальная пористость, морфология кристаллических новообразований, плотность упаковки новообразований.

На рис. 1а стрелкой показан исследуемый участок поверхности ЦК и характер заполнения межзерновой пустоты (между зернами цемента) кристаллическими новообразованиями при увеличении (x15000).

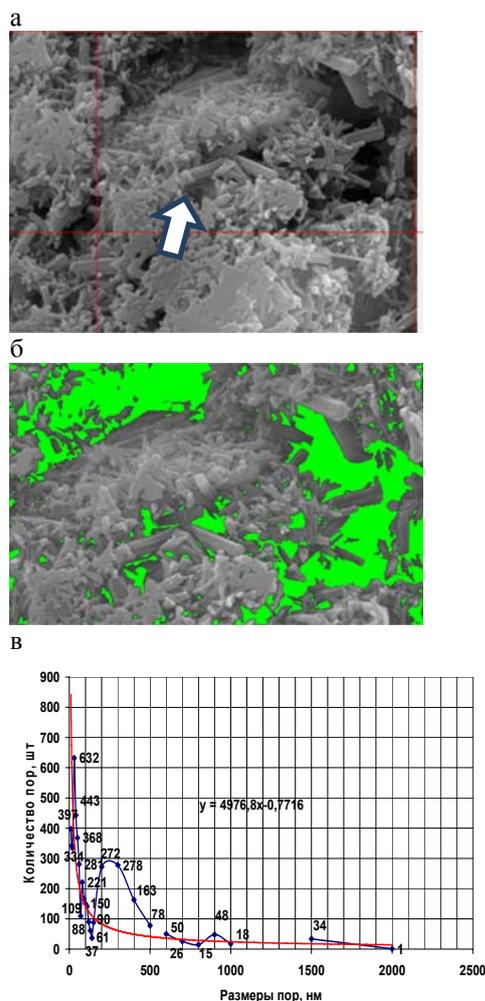
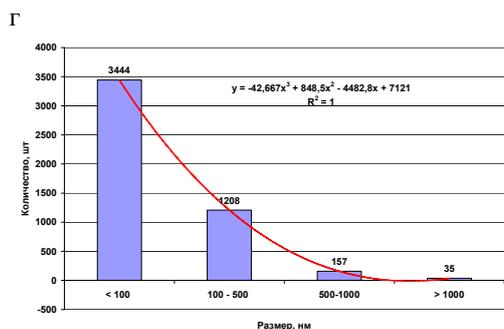


Рис. 1 - Характер заполнения межзернового пространства ЦК в возрасте 1 суток с 0,0005% МУНТ (x15000): а, б – общий вид выделенного участка и обработанного с помощью ПК «Структура», в – кривая дифференциальной пористости, г – градация пор и пустот по размерам



Окончание рис. 1

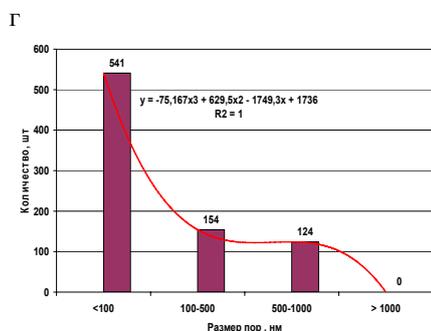
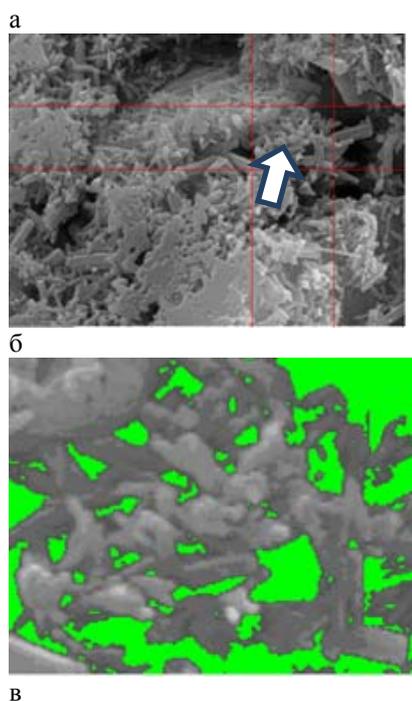


Рис. 2 - Характер степени упаковки Кр.Ф. в межзеренном пространстве ЦК с 0,0005% МУНТ в возрасте 1 суток (x15000): а – общий вид выделенного участка, б – обработанный с помощью ПК «Структура», в – кривая дифференциальной пустотности, г – градация пор и пустот по размерам

Видно (рис.1а,б), что межзерноваяпустотность ЦК в возрасте 1 суток с 0,0005% МУНТ при увеличении (x15000) почти полностью заросла новообразованиями. Установлена дифференциальная пористость и пустотность в межзеренной области (рис. 1в). Градации их по размерам составляет следующее соотношение: «нано» : «микро» : «мезо»: «макро» = 71,09 : 24,94 : 3,24 : 0,72 (рис. 1г). Отсюда следует, что поры и пустоты в межзеренном пространстве на 71,09% представлены наноразмерностями (менее 100 нм), на 24,94% микропорами и пустотами (100-500 нм). При этом мезопор всего 3,24 %, а макропор практически нет. Общая пустотность между зёрнами новообразований, определенная на анализируемом участке по результатам обработки данных дифференциальной пористости, составляет 15,50%. Следовательно, площадь пустоты между зёрнами заполняется новообразованиями на 84,5%.

Интерес представляет степень упаковки кристаллических новообразований (далее Кр.Ф.) в межзеренном пространстве (рис. 2а,б). Предварительно была определена дифференциальная пустотность между зёрнами новообразований и их градация (рис. 2 в,г).

Видно, что поры и пустоты располагаются на нано (65,26%), микро (19,78%) и мезоуровне (14,96%). Поры и пустоты макроуровня отсутствуют. Расчетами установлена пустотность между зёрнами Кр.Ф., которая составила около 25%. Следовательно, степень упаковки кристаллической фазы оставляет для ЦК с 0,0005% МУНТ в возрасте 1 суток около 75%.

На рис.2 видны многочисленные колонии гелевой фазы. Поэтому на следующем этапе была исследована область (указана стрелкой) формирования геля, границы которой представлены на рис. 3а,б.

На микроструктурном уровне (x15000) была определена дифференциальная пористость гелевой фазы и градация пор по размерам (рис. 3в,г).

Из представленных кривых видно, что размерность пор геля в основном (87,41%) представлена наноразмерами (менее 100 нм), а 12,59% - это микропоры размером от 100 до 500 нм. Мезо- и макропоры в гелевой фазе отсутствуют.

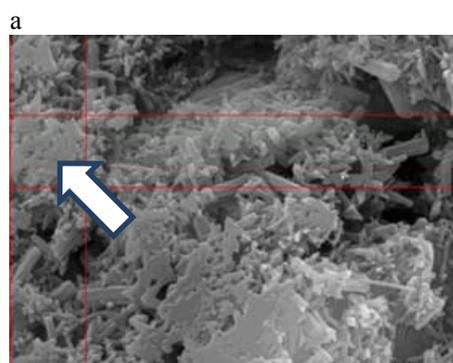
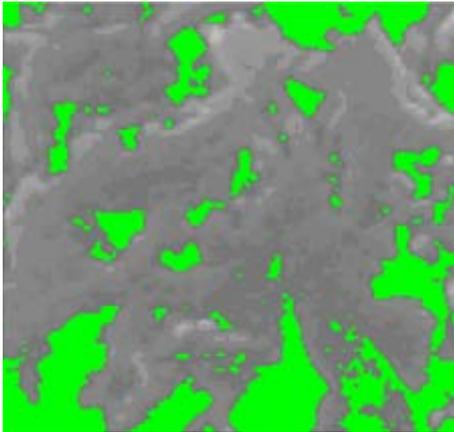
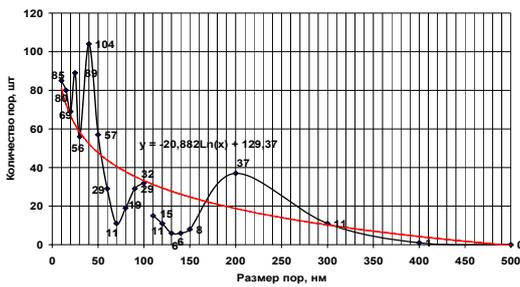


Рис. 3 - Дифференциальная пористость геля ЦК с 0,0005% МУНТ в возрасте 1 суток (x15000): а – общий вид выделенного участка, б – обработанный с помощью ПК «Структура», в – кривая дифференциальной пористости гелевой фазы, в – градация пор геля по размерам

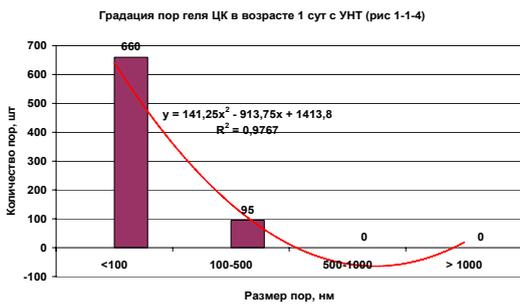
б



В



Г



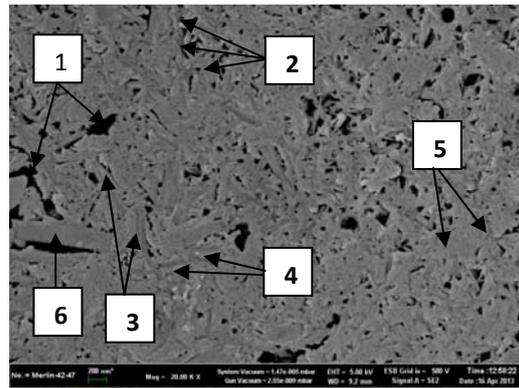
Окончание рис. 3

Наноструктура (x20000)

На наноструктурном уровне были выявлены новообразования и измерены их размеры.

Из рис. 4 видно, что наноструктура ЦК с 0,0005% МУНТ обладает достаточно высокой однородностью распределения кристаллической фазы, заросшей сплошной равномерно распределенной гелевой фазой. На фоне сплошной дендритоподобной сетки гелевой фазы (5) довольно четко видны сросшиеся с ними в сплошной монолит зерна кристаллических новообразований в виде гидроалюминатов кальция (3), крупных кристаллов этtringита и портландита (6). Видно, что за исключением некоторых относительно крупных нанометрических пор (1), в основном поры очень мелкие (2), которые равномерно распределены по всему объему ЦК.

Определение дифференциальной пористости ЦК на наноструктурном уровне (рис.4), позволило установить следующую градацию пор: «нано» : «мезо» : « микро» : «макро» = 97,95% : 2,02% : 0,03% : 0%.



Градация пор геля при (x20000) для ЦК с 0,0005% МУНТ

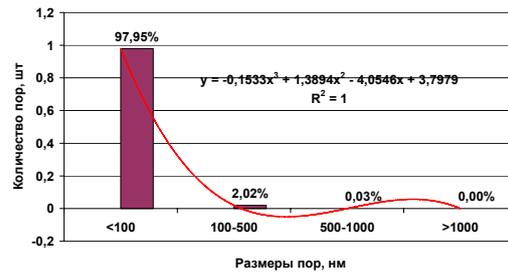
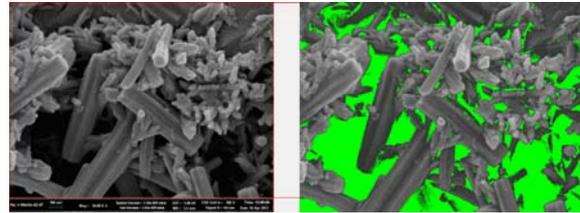
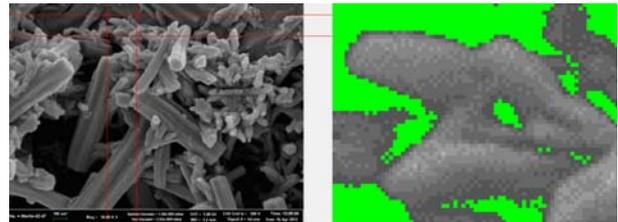


Рис. 4 - Структура ЦК с 0,0005% МУНТ (x20000): 1 – крупные поры геля, 2 – мелкие поры геля, 3 – гидроалюминаты кальция, 4 – крупные кристаллы этtringита, 5 – сплошная сетка геля C-S-H, 6 – портландит

а



б



в

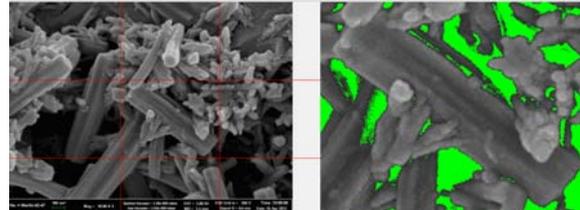
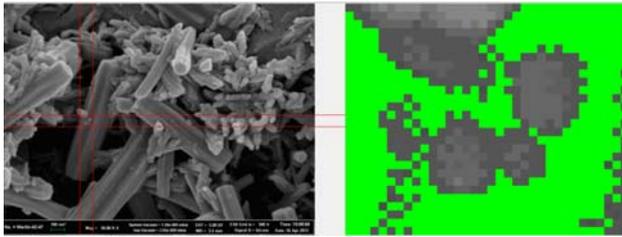


Рис. 5 - Структура ЦК с 0,0005% МУНТ (x50000): а – анализируемый участок, б, в, г - выделенный участок для исследования определенного новообразования, б, в, г – справа эти же участки после конвертации для измерения геометрии новообразования, соответственно C-S-H (I), портландита и геля



Окончание рис. 5

Кроме того, на наноструктурном уровне (рис.5а) при большом увеличении (x50000) с достаточно высокой точностью были выявлены, идентифицированы и измерены размеры кристаллических новообразований в виде С-S-H (I) (рис. 5б), портландита (рис. 5в) и зерен геля (рис. 5г). Данные измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Размеры новообразований ЦК с 0,0005% МУНТ

С-S-H(I)			Портландит			Гель
Длина, L, нм	Ширина, а, нм	Коэффициент формы, $K_f=L/a$	Длина, L, нм	Ширина, а, нм	Коэффициент формы, L/a	Диаметр, d, нм
114	50	2,28	885	153	5,78	32,5
114	43	2,65	796	183	4,35	35
100	28,6	3,5	641	176	3,64	-
Среднее значение			Среднее значение			-
109	41	2,81	774	171	4,59	33,8

Из данных таблицы 1 видно, что размеры новообразований ЦК с 0,0005% МУНТ в суточном возрасте составили следующие значения: для С-S-H(I) – длина 109 нм, ширина – 41 нм, коэффициент формы – $K_f=2,81$; для портландита - длина 774 нм, ширина

– 171 нм, коэффициент формы – $K_f=4,59$; гель – диаметр – 33,8 нм.

Выводы

Результаты исследований позволили установить следующее:

1. Поры и пустоты в пространстве между зернами цемента в системе «нано:микро:мезо: макро» распределены соответственно следующим образом, %: 71,09 : 24,94 : 3,24 : 0.

2. Установлено, что пространство между зернами цемента в ЦК суточного возраста на 85% заполнены новообразованиями.

3. Выявлены, идентифицированы и впервые с точностью до 1 нм измерены размеры зерен гидратных новообразований в виде С-S-H(I), портландита и геля для ЦК суточного возраста.

Литература

- Харитонов А.М. Структурно-иммитационное моделирование в исследованиях свойств цементных композитов /Автореф. докт. дисс.М., 2009. -46 с.
- Rakhimova N.R., Rakhimov R.Z. A review on alkali-activated slag cements incorporated with supplementary materials / Journal of sustainable Cement-Based Materials, 2014, Vol.3., №1. pp.61-74.
- Dolado J.S., Van Breugel K. Recent advances in the modeling of cementitious materials / Cement and Concrete research, 41 (2011), pp. 711-726.
- 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).
- 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).
- Хузин А.Ф., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З., Габидуллина А.Н., Стоянов О.В. Модификация цементных композитов углеродныминанотрубками. *Вестник Казанского технологического университета*, 16, 5, 115-118 (2013).

© М. Г. Габидуллин – д-р техн. наук, проф. КГАСУ, gabmah@mail.ru; Р. З. Рахимов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. КГАСУ, Rakhimov@ksaba.ru; А. Ф. Хузин – асп. КГАСУ; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.