

УДК 621.762; 691.002(032)

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

PROSPECTS OF APPLICATION OF CARBON NANOMATERIALS IN TECHNOLOGY OF CEMENT CONCRETE

П. В. Рябчиков,

науч. сотрудник научно-исследовательской и испытательной лаборатории БНТУ

Э. И. Батяновский,

зав. кафедрой БНТУ, д-р техн. наук, профессор

А. В. Бусел,

декан факультета транспортных коммуникаций БНТУ, д-р техн. наук, профессор

В статье изложены результаты исследований, отражающих влияние добавок углеродных наноматериалов на морфологические изменения продуктов гидратации цемента, а также кинетику твердения и свойства бетонов.

In article results of the researches reflecting influence of additives of carbon nanomaterials, on morphological changes of products of hydration of cement, and also kinetics of curing and properties of concrete are stated.

В современных условиях все большую значимость приобретают знание, способность и умение управлять процессами структурообразования при получении различных (в том числе и строительных) материалов на уровне размеров элементарных частиц, из которых «строится» (создается) данный материал. Целенаправленное воздействие на формирование наноструктуры, например, твердеющего цементного камня может обеспечить создание более однородной и плотной взаимной «упаковки» гидрокристаллических новообразований — продуктов реакции клинкерных минералов цемента с водой, характеризующихся наноразмерами ($\sim 8-25 \times 10^{-9}$ м). На этой основе появляется возможность не только управлять кинетикой перехода (трансформацией) вязкопластичной бетонной смеси в твердофазное состояние — цементный бетон, но

и обеспечить более высокий уровень его плотности и прочности, что является базисом для повышения несущей способности, долговечности и эксплуатационной надежности строительных конструкций, изготовленных с его использованием.

Структура наноматериалов — основа эффективности

Открытие фуллеренов (Kroto, 1985), развитие технологий их получения и исследований строения, структуры и свойств в 1985–1995 гг. (Kraetschmer, Ebbesen, Mintimire, Елецкий, Смирнов, Hamada, Sawada, Oshijama, Iijima, Ichihashi, Dresselhaus и многие другие исследователи [1–6 и др.]) позволило выявить (Iijima, 1991), что в результате термического расплывания графитового анода в электрической дуге, наряду с

молекулами, принадлежащими к семейству фуллеренов, образуются также протяженные структуры, представляющие собой свернутые в однослойную или многослойную трубку графитовые слои. Длина таких образований, получивших название «нанотрубки», зачастую превышает 1 мкм (то есть > 1000 нм) и может достигать десятков микрон, на несколько порядков превышая их диаметр, составляющий обычно от одного до нескольких нанометров.

В процессе развития технологий получения углеродных наноматериалов (УНМ) [7–15 и др.] была выявлена множественность видов строения и размеров формирующихся в различных условиях наноструктур, полученных различными методами с использованием различных материалов, подвергавшихся разным способам модификации, дополнительно обработанных разными приемами и веществами.

Результатами исследований, выполненных в Институте тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, стала разработка уникального способа получения УНМ в плазме высоковольтного разряда [9] и создание соответствующего оборудования для реализации технологии производства УНМ [12]. Фотографии некоторых видов УНМ, полученных в ИТМО НАН Беларуси, приведены на рис. 1.

С 2006 г. в БНТУ были проводятся системные исследования на базе кафедры «Технология бетона и строительные материалы» и ее научно-исследовательской лаборатории по направлению эффективного использования углеродных наноматериалов в строительной отрасли. В результате многочисленных экспериментов был выделен ряд углеродных нановеществ, которые в дальнейшей работе фигурируют под названиями «УНМ 1», «УНМ 2», «УНМ-осадоk», «УНМ-суспензия» и др., которые отличаются вещественным составом, способом получения, очистки и введения в цементные (бетонные) композиции. С помощью данных видов УНМ удалось добиться увеличения различных физико-технических свойств (прочностных, технологических, эксплуатационных) цементного камня и бетона на его основе.

С позиций эффективного воздействия УНМ на процессы структурообразования, твердения и на прочность цемента (соответственно, цементного бетона как базового строительного материала) особую значимость имеют высочайшая потенциальная энергия ультрадисперсных УНМ, а также их свойство в определенных условиях получения формировать тончайшие волокна значительной (до десятков микрон) длины.

В первом варианте эффективность введения вещества УНМ в цемент и цементные ком-

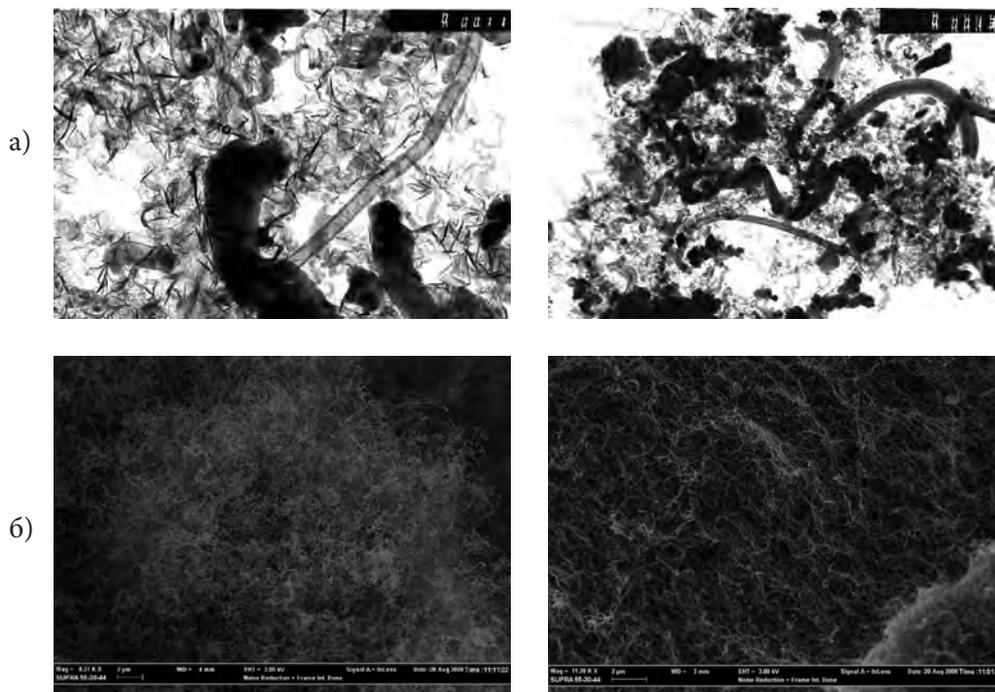


Рис. 1. Некоторые виды УНМ, полученные в ИТМО НАН Беларуси:
 а) ПЭМ-фотографии образца материала УНМ;
 б) электронные микрофотографии УНМ из различных реакторов

позиции в целом основывается на понижении энергетического порога начала образования кристаллогидратов из водного раствора, насыщенного ионами клинкерных минералов цемента как результата его взаимодействия с водой затворения. В этом случае используется высокий уровень энергии поверхности частиц УНМ, которые могут служить центрами кристаллизации, ускоряя процесс образования кристаллогидратов и обеспечивая повышение темпа роста прочности цементного камня.

В несколько ином аспекте проявляется эффективность волокнообразных трубчатых УНМ. Их особенностью является значительная длина (в цитированной литературе приведены примеры формирования трубок длиной до 30 мкм) при малых размерах поперечного сечения, которое может быть в диаметре менее 1 нм. Такой волокнообразный материал, характеризующийся значительной прочностью на растяжение, может оказать огромное влияние на прочностные характеристики цементного камня и бетона. Малые поперечные размеры нановолокон при длине, значительно превышающей размеры собственно гидрокристаллов силикатов, алюминатов и ферритов кальция, соответствующих ~ 8,0–25,0 нм, обеспечивают необходимые предпосылки для «защемления» волокон в межплоскостных пространствах соседствующих поверхностей множества гидрокристаллов, что и обеспечивает эффект армирования нано- и микроструктуры объема новообразований затвердевшего цементного камня.

Далее в статье частично представлены результаты исследований по оценке эффективности и перспективах применения УНМ в цементных бетонах.

Фазово-структурные изменения и прочность цементного камня

Введение в цемент потенциально активного вещества УНМ может вызвать изменения как в развитии реакций его взаимодействия с водой, так и в образующихся при этом продуктах гидратации. В целях проверки данного предположения были выполнены комплексные исследования проб затвердевшего цементного камня методом термического разложения (детермического анализа) и методом рентгенографического (рентгеноструктурного) анализа, а также определение его прочности.

Результаты дериватографического анализа. Данные, полученные в виде дериватограмм температурного разложения проб цементного камня прочностью > 100 МПа без и с наличием вещества УНМ, не имеют принципиального отличия от такового для цементного камня прочностью 70–90 МПа [16], что свидетельствует об общности гидролизно-гидратационных процессов и образующихся продуктов гидратации цемента в обоих случаях. Приведенные на рис. 2 дериватограммы различаются в области температур более 600–650 °С. Так, на дериватограмме «чистого» цемента график «ДТА» отражает эндокринный эффект, то есть явно выраженное понижение температуры за счет испарения химически связанной гидрокристаллами воды. В сравниваемых пробах с УНМ имеет место «волнообразный» характер графика «ДТА», что свидетельствует о наличии как эндокринных, так и экзотермических эффектов в температурной области от 600 до 1000 °С.

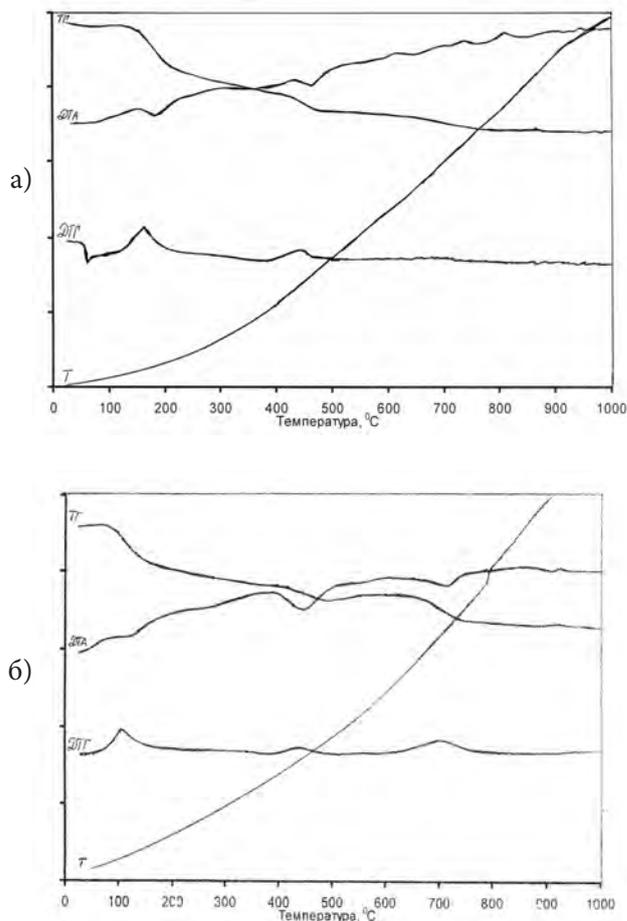


Рис. 2. Дериватограммы: а) пробы «чистого» цементного камня; б) пробы цементного камня, содержащего УНМ

Оценивая роль углеродного наноматериала в формировании и становлении структуры цементного камня, можно предположить, что частицы УНМ, характеризующиеся наноразмерами и чрезвычайно высоким энергетическим потенциалом, образуют «физическую» подложку в виде «квазизародыша» гидрокристаллов клинкерных минералов цемента. Это понижает уровень затрачиваемой работы на их формирование из водного «раствора» в твердеющем цементном камне и создает необходимые условия для ускоренного образования как собственно гидрокристаллов, так и образуемой ими пространственной структуры в объеме сольватной оболочки цементных частиц. В результате формируется структура с большим количеством «новообразований» в единице объема, что сопровождается ростом ее плотности (числом и площадью контактов между гидрокристаллами), а на этой основе растет прочность цементного камня. При повышении температуры сверх критической вещества, содержащиеся в УНМ и «введенные» в цементный камень, могут окисляться (выгорать), что и отражает экзотермические проявления на дериватограмме в зоне температур более 600–650 °С.

Результаты рентгено-фазового анализа, полученные на пробах «чистого» цементного камня и содержащего УНМ, полученных из образцов прочностью 110–130 МПа, оказались практически идентичными по фазовому составу образцам прочностью 70–80 МПа, данные о котором приведены в публикации [16]. При этом из дифрактограмм следует, во-первых, что в результате развития процесса взаимодействия цемента с водой интенсивность отражений клинкерных минералов к 28-суточному возрасту закономерно уменьшилась (в сравнении с более ранними периодами) и в большей степени — для проб с УНМ, а во-вторых, установлено, что в образцах проб цементного камня с добавкой УНМ кристаллические новообразования представлены теми же гидрокристаллами, что и в образцах без УНМ. В целом характеристические дифрактограммы «чистого» цементного камня и содержащего УНМ не отличаются между собой, что свидетельствует об отсутствии дополнительно образующихся соединений под влиянием УНМ.

На основании результатов исследований проб цементного камня в совокупности можно сделать вывод о том, что влияние вещества УНМ на твердеющий цемент базируется на фи-

зических явлениях, которые способствуют росту прочности цементного камня на разных стадиях его твердения. Вещество УНМ, с одной стороны, катализирует гидратационный процесс и становление кристаллогидратной структуры цементного камня в качестве «центров кристаллизации» (вершины, изломы трубок, характеризующиеся высоким «точечным» энергетическим потенциалом), с другой — благодаря усилению кристаллогидратной структуры новообразований за счет «встраивания» (защемления) волокон УНМ в ней, включая размещение этих волокон в объемах пор между спонтанно формирующейся системой из гидрокристаллов новообразований. Влияние УНМ первого рода в итоге способствует повышению темпа роста прочности во времени, а второго — ее общего уровня за счет «наноармирования» и усиления способности структуры новообразований и цементного камня (бетона) в целом сопротивляться разрушающей нагрузке.

Влияние УНМ на свойства бетона

После проведенных испытаний цементного камня и установления оптимальных видов и дозировок УНМ проведены эксперименты, целью которых было установление закономерностей влияния УНМ на эксплуатационные свойства тяжелого (высокопрочного бетона), таких как водопоглощение и водонепроницаемость по воздухопроницаемости, стойкости в растворах солей NaCl, Na₂SO₄ и др.

Были взяты составы бетона, характеризующиеся различной прочностью (в диапазоне 60–120 МПа), расходом цемента (480–550 кг/м³), разновидностью крупного заполнителя (щебень гранитный традиционный и кубовидный), водоцементным отношением (В/Ц ~ 0,23–0,35) и наличием (отсутствием) в составе микрокремнезема и каменной муки (молотый (до S_{уд} ~ 0,3 м²/г) гранитный отсев), использовали разновидности УНМ «осадок» и «суспензия».

Водопоглощение бетона. Результаты экспериментов (данные приведены на рис. 3) отражают непосредственную взаимосвязь величины водопоглощения бетона и его плотности (наличия и объема открытой пористости) в зависимости от величины водоцементного отношения. Снижение (В/Ц)_б с ростом прочности (состав № 1 ~ 60–70 МПа; состав № 14 ~ 120–130 МПа) при условии качественного уплотнения (форми-

рования «слитной» структуры цементного теста) обеспечивает рост плотности бетона, что наглядно видно из гистограммы (рис. 3).

При этом абсолютные значения водопоглощения образцов высокопрочного бетона, составившие 1,5–2,0 % по массе, свидетельствуют о высокой плотности материала, что является предпосылкой их эксплуатационной надежности и долговечности. В целом установлена общая тенденция устойчивого роста плотности бетона (снижения водопоглощения) под влиянием вещества УНМ, что является косвенным подтверждением ранее установленных законо-

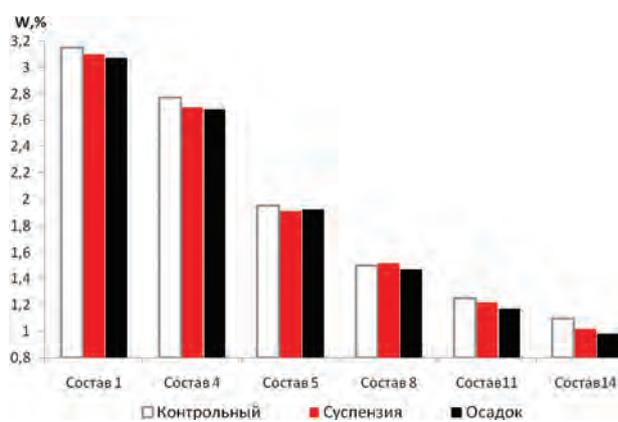


Рис. 3. Тенденция изменения водопоглощения бетона

мерностей роста прочности цементного камня под их воздействием.

Кинетика твердения и характеристики бетона. Влияние использованных в экспериментах разновидностей УНМ, представленных на рис. 4, проявляется в росте прочности бетона до 30 % в первые сутки твердения, до 15 % — в проектном возрасте и до 10 % — к 90 суткам твердения бетона. Большая эффективность в начальные сроки твердения бетона при последующем «сближении» значений прочности с увеличением возраста материала является подтверждением воздействия УНМ на процессы гидролиза — гидратации цемента, которые наиболее интенсивно развиваются в 24–72 ч твердения вяжущего (от момента затворения его водой). Высокопрочные бетоны в данной тенденции не отличаются от традиционных.

В таблице приведены основные характеристики мелкозернистого и высокопрочного бетонов (на примере бетонов с базовой прочностью ~ 100 МПа), модифицированные углеродными нановеществами.

Результаты комплексных экспериментально-теоретических исследований показали, что воздействие углеродных наноматериалов на процессы взаимодействия цемента с водой, твер-

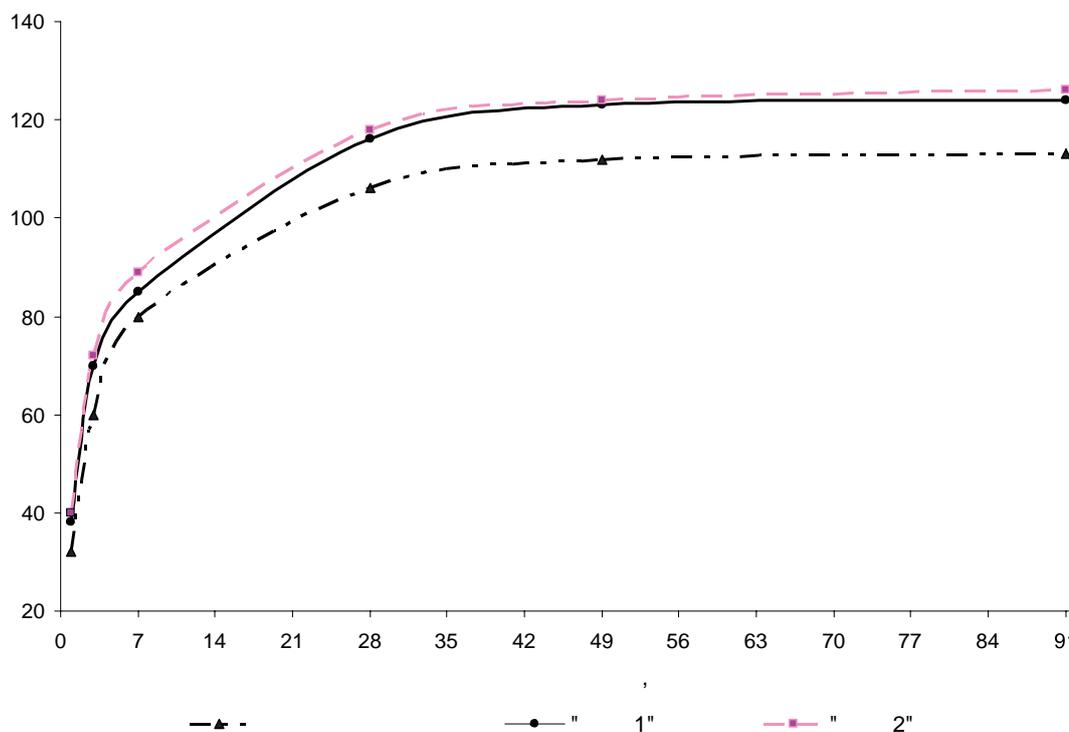


Рис. 4. Изменение прочности высокопрочного бетона от вида УНМ

Характеристики бетонов с УНМ

Характеристика бетона	Размерность	Величина в проектном возрасте		Повышение показателя, %
		без УНМ	с УНМ	
Мелкозернистый бетон				
Прочность на сжатие	МПа	55–74	67–82	11–21
Прочность на осевое растяжение (раскалывание)	МПа	1,45–1,67	1,54–2,17	6–30
Прочность на растяжение при изгибе	МПа	9,1–11,9	9,9–13,9	9–17
Водопоглощение	%	3,9–4,0	3,6–3,7	–(7–8)
Высокопрочный бетон				
Прочность на сжатие	МПа	80–100	88–115	10–15
Модуль упругости	МПа × 10 ³	45–47	46–49	2–4
Водопоглощение	%	2,0–2,8	1,9–2,7	–(3,5–5,0)
Солестойкость после 10 циклов в насыщенных растворах:				
NaCl — Δm	%	2,5–2,6	2,3–2,5	–(4–8)
NaCl — f_{cm}	МПа	75–83	91–104	21–25
в растворе Na ₂ SO ₄ — Δm	%	2,5–2,7	2,3–2,5	–(7–8)
Na ₂ SO ₄ — f_{cm}	МПа	74–79	89–102	20–29
Водонепроницаемость	марка	W16–W18	W18–W20	1 марка

дения, формирования структуры и прочностных свойств цементного бетона имеет физическую природу и не изменяет морфологию кристаллогидратных новообразований затвердевшего цемента.

Результаты механических испытаний бетона на сжатие, растяжение при изгибе и осевое растяжение (путем раскалывания образцов) (в данной статье не приведены) показали, что в последнем случае прирост прочности бетона (на примере мелкозернистого) более значителен, что подтверждает теоретическую предпосылку о «наноармировании» кристаллогидратной структуры цементного камня в бетоне за счет «встраивания» в нее волокнообразных УНМ, способствующих восприятию растягивающих усилий, возникающих в раскалываемых образцах.

Общая оценка свойств бетона с УНМ подтверждает его перспективность к применению в бетонах дорожных, аэродромных покрытий, а также при изготовлении сборных изделий и в варианте монолитного строительства несущих конструкций, сооружений транспортных коммуникаций.

Литература:

1. Kroto H. W., Nature, 1985, vol. 318, p. 162.
2. Kraetschmer W., Nature, 1990, vol. 347, p. 354.
3. Iijima S., Nature, London, 1991, vol. 354, p. 56.
4. Ebbesen, T. W. and Ajayan, P. M., Nature, 1992, vol. 358, p. 220–222.
5. Mintimire J. W. Dunlap B. I., White C. T., Phys. Rev., Lett., 1992, vol. 68, p. 631.

6. Елецкий, А. В., Смирнов, Б. М. — УФН, 1993. — Т. 163. — № 2. — С. 1.

7. Nikolaev, Pavel, Bronikowski, Michael J., Bradley, R. Kelley, Rohmund, Frank, Colbert, Daniel T., Smith, K. A., and Smalley, Richard E., Chemical Physics Letters, 1999, vol. 313, p. 1,2.

8. Scott C. D., Arepalli S., Nikolaev P., and Smalley R. E., Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2001, vol. 72, p. 5.

9. Zhdanok S. A., Fifth ISTC Scientific Advisory Committee Seminar “Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology”. St Petersburg, Russia, 27-29 May, 2002.

10. Ajayan P. M., Iijima S., Nature, London, 1993, vol. 361, p. 333.

11. Yudasaka, Masako, Kikuchi, Rie, Matsui, Takeo, Ohki, Yoshimasa,

12. Yoshimura, Susumu, and Ota, Etsuro, Applied Physics Letters, 1995, vol. 67, p.17.

13. Жданок, С. А., Крауклис, А. В., Самцов, П. П., Волжанкин В. М. Установка для получения углеродных наноматериалов. — Патент № 2839.

14. Жданок, С. А., Крауклис, А. В. и др. Плазмохимический реактор конверсии углеводородов в электрическом разряде. — Патент № 3125.

15. Hsu W. K., Nature, London, 1995, vol. 77, p. 687.

16. Елецкий, А. В. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. — М.: РТЦ «Курчатовский институт», 1997. — Т. 167. — № 9. — С. 945–972.

17. Батыновский, Э. И. Влияние углеродных наноматериалов на свойства цемента и цементного камня / Э. И. Батыновский, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, П. В. Рябчиков, П. П. Самцов // Строительная наука и техника. — 2010. — № 1–2 (28–29). — С. 3–10.