УДК 691.175:666.96+541.1

ВПЛИВ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК НА МОРФОЛОГІЮ НОВОУТВОРЕНЬ ШЛАКОМІСТКОГО ЦЕМЕНТУ

К.К.Пушкарьова, М.В.Суханевич, А.С.Марціх

Київський національний університет будівництва і архітектури

Нанотехнології сприяють покращенню властивостей будівельних матеріалів і направлені на розробку нових, передових композитів на основі цементу з унікальними механічними, теплофізичними та електричними властивостями [1,2]. Практичне використання нанотехнологій в галузі виробництва бетонів є дещо обмеженим, а основний прогрес наукових досліджень відмічено в галузі мінеральних в'яжучих речовин і стосується він знання фундаментальних процесів структуроутворення при гідратації портландцементу в присутності нанодобавок різного складу та структури [3, 4, 5, 6].

Методика модифікації традиційних цементів забезпечує направлене регулювання фундаментальних структур цементних фаз, основними з яких є C-S-H. Дослідженнями встановлено [7], що наномодифікація цементного каменя в більшій мірі впливає на структуру гідросилікатних фаз, підвищуючи їх жорсткість, а наночастинки з високою реакційною здатністю, великою площею поверхні та значною поверхневою енергією виступають в цементі як центри кристалізації, наноарматура або нанонаповнювачі, ущільнюючи структуру та зменшуючи пористість композитів [8] .

З усіх відомих нанодобавок вуглецеві нанотрубки є потенційними об'єктами наноармування цементного каменю завдяки їхній надзвичайно високій міцності, модулю пружності, унікальним електричним та хімічним властивостям [8]. Крім того, нанотрубки є одним з найперспективніших сучасних матеріалів, здатними покращити механічні та спеціальні властивості цементних композитів, такі як заростання тріщин та рівномірне розподілення напружень [7].

Дослідження процесів структуроутворення в цементних композитах на наномасштабному рівні при введенні комплексних нанодобавок, що складаються з об'єктів різного агрегатного та хімічного складу та структури, їх сумісний вплив на морфологію новоутворень, швидкість формування та розподіл гідратних фаз, є вкрай важливим для розуміння їх впливу на фізико-механічні та технологічні властивості матеріалів.

Проведені авторами дослідження показали ефективність введення нанотрубок в цементні композиції у вигляді дисперсій пластифікаторів [9], вивчено їх вплив на пластичну міцність, фізико-механічні характеристики цементних паст та розчинів [10], визначено найефективніший хімічний склад дисперсійного середовища та оптимальні величини дозування нанотрубок [11]. Показано, що найбільш суттєво наномодифікація впливає на формування міцного штучного каменя на основі шлакомістких цементів, що імовірно пов'язано зі складом та морфологією новоутворень, для яких нанотрубки виконують роль орієнтовних підкладок для наростання на них гідросилікатних сполук [12].

Дана робота присвячена дослідженню морфологічних особливостей гідратних новоутворень в системі «шлакомісткий цемент– меламіноформальдегідний пластифікатор – вуглецеві нанотрубки», та оцінці зміни новоутворень в часі, що впливають на кінцеву структуру та властивості штучного каменя.

Як сировинні матеріали в дослідженнях використовували портландцемент марки ПЦ-II/А-Ш 400, розчин пластифікатора меламінформальдегідного типу Muraplast FK-98 (ТМ «MC-Bauchemie) та неочищені багатошарові вуглецеві нанотрубки, що вкриті аерогелем кремнію, з міжплощинними відстанями 0,34…0,36 нм і розміром частинок 60…200 нм.

Вуглецеві нанотрубки вводили у кількості 0,01% від маси цементу у вигляді їх дисперсії в суперпластифікаторі. Вміст пластифікатора становив 1% від маси цементу.

Дисперсії готували в гомогенізаторі кавітаційного принципу дії, що забезпечує рівномірне розподілення наночастинок в пластифікаторі, кількість нанотрубок становила 1% від маси пластифікатора.

Для ідентифікації синтезованих новоутворень, встановлення особливостей структуроутворення, дослідження фазового складу шлакомістких портландцементних в'яжучих речовин, модифікованих комплексними добавками дисперсій вуглецевих нанотрубок в пластифікаторі, було використано рентгенофазовий та електронно-мікроскопічний методи аналізу. Рентгенофазовий аналіз проводили за порошковим методом на дифрактометрі ДРОН-3М, а електронно-мікроскопічні дослідження – на мікроскопі РЕММА-02.

Попередніми дослідженнями [9] показано, що найбільш високими показниками міцності на стиск та на згин характеризуються зразки цементного каменю, модифіковані дисперсією вуглецевих нанотрубок в пластифікаторі меламінформальдегідного типу Muraplast FK-98 порівняно з дисперсіями на основі пластифікаторів інших типів, причому більш високі значення спостерігаються при використанні цементу II

типу, тому для подальшого дослідження фазового та морфологічного складу новоутворень наномодифікованої цементної композиції було обрано саме шлакомісткий портландцемент, модифікований меламін-формальдегідною дисперсією.

З метою встановлення впливу наночастинок на фазовий склад новоутворень, було досліджено зразки шлакомісткого цементного каменю, модифікованого 1% дисперсією нанотрубок в пластифікаторі Muraplast FK-98 з використанням рентгенофазового аналізу (рис. 1).

Аналізуючи отримані результати, можна зауважити, що присутність вуглецевих нанотрубок майже не впливає на фазовий склад новоутворень, який представлений в основному гідросилікатами кальцію ?-SH(B) (d=0,276; 0,304 нм), тоберморитом (d=0,304; 0,276; 0,179 нм), портландитом (d=0,497; 0,263; 0,193 нм). Проте присутність нанотрубок може суттєво впливати на зміну морфології новоутворень.

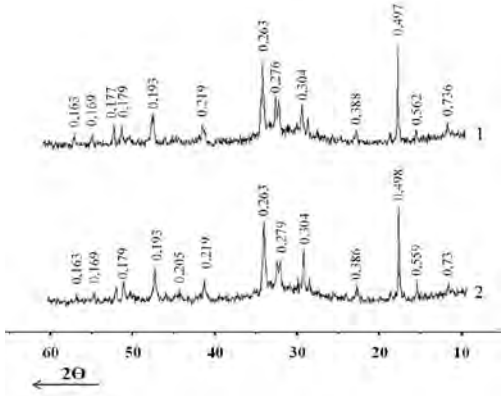

Рис. 1. Рентгенограми цементного каменю, отриманого на основі шлакомісткого цементу з добавкою чистого пластифікатора Muraplast FK-98(1)та з добавкою дисперсії 1% нанотрубок в цьому пластифікаторі (2) на 28 добу твердіння

З метою підтвердження впливу вуглецевих нанотрубок на процеси формування кристалічних новоутворень, було досліджено зразки шлакомісткого цементного каменю, з використанням растрового мікроскопу у ранньому віці (7 діб) та після більш тривалого часу твердіння (90 діб). Результати дослідження наведені на рис. 2 та 3.

Аналіз результатів електронної мікроскопії свідчить, що вуглецеві нанотрубки сприяють утворенню пластинчатих гідросилікатів кальцію (ГСК), окрім голчатих, які пошарово нарощуються, утворюючи досить щільну та міцну структуру (рис. 2, б). Спостерігається утворення плас-

тинчатих ГСК, що розташовані паралельно на певній відстані один від одного, а між ними формуються голчасті етрингітоподібні кристали. Пластинчаті новоутворення на мікрофотографії зразка з добавкою лише пластифікатора взагалі відсутні, а присутні лише голчаті гідросилікати (рис. 2, а).

На мікрофотографіях зразків без ВНТ у віці 90 діб (рис.3,а) ще можна помітити голчасті частинки новоутворень, які розташовані між пластинками. Для наномодифікованого штучного каменя (рис. 3, б) з часом характерна повна перекристалізація голчатих кристалів в пластинки, які розташовані одна поверх одної і за формою нагадують кристалічну решітку графіту. Слід відмітити щільну упаковку пластин ГСК, що мають більш орднорідно орієнтовне розташування, ніж у бездобавочних зразків (рис.3,а).

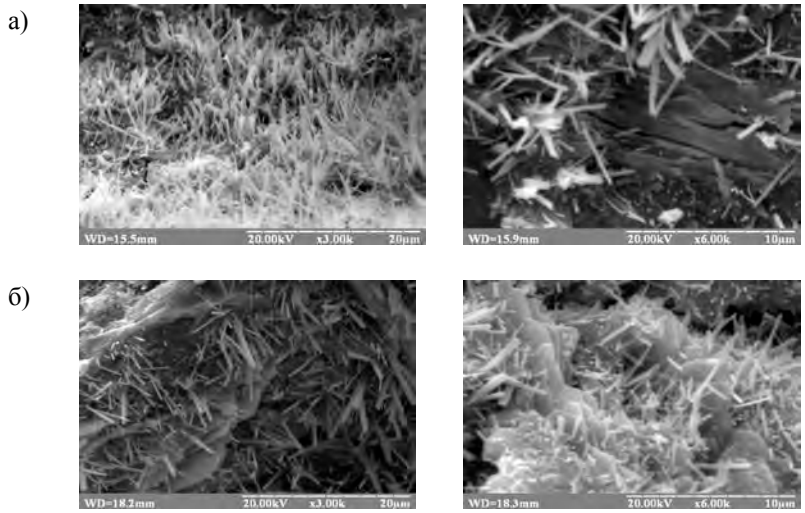

Рис. 2. Електронно-мікроскопічні фотографії поверхні сколу шлакомісткого цементного каменю з добавкою пластифікатора Muraplast FK-98 (а) та з добавкою дисперсії 1% нанотрубок в цьому пластифікаторі (б) після 7 діб твердіння

Виявлене явище може бути пояснене кристалохімічною подібністю гідросилікатних новоутворень та графіту, що супроводжується розвитком процесів епітаксіального нарощування ГСК на поверхню графітових трубок.

Оскільки встановлено, що ВНТ виступають зародками утворення кристалічних фаз, слід оцінити ступінь зрощування новоутворень з підкладкою [12].

Оцінка вірогідності і ступеня зрощування сформованих гідратних фаз можлива за критерієм, що базується на принципі орієнтаційно-розмірної відповідності, згідно якому при незначній різниці параметрів кристалічної решітки (15%) прискорюється кристалізація нової речовини у віповідності з орієнтацією частинок.

Враховуючи морфологію новоутворень, що формують досить щільну структуру, наномодифікована в'яжуча речовина може бути використана для отримання гідроізоляційних розчинів, однак для створення ефективних матеріалів не достатньо модифікування лише нанорівня, необхідно оптимізувати структуру на всіх рівнях, включаючи макро-, мезо- та мікрорівень.

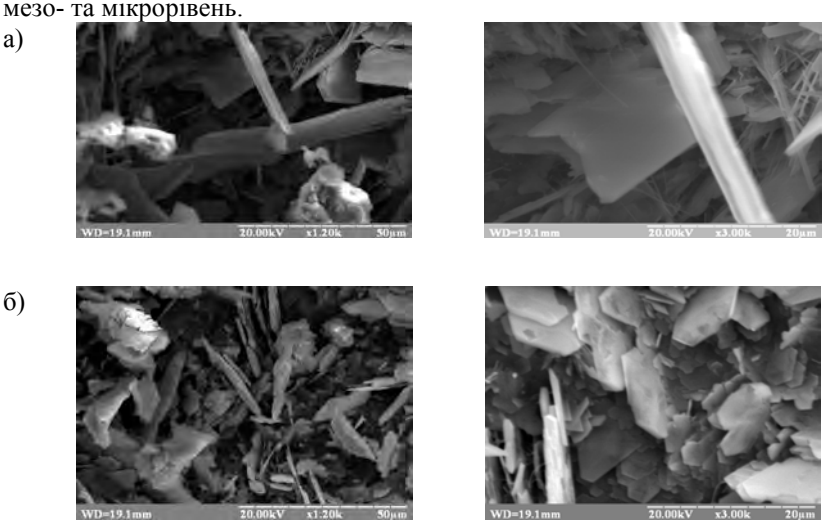

Рис. 3. Електронно-мікроскопічні фотографії поверхні сколу шлакомісткого цементного каменю з добавкою пластифікатора Muraplast FK-98 (а) та з добавкою дисперсії 1% нанотрубок в цьому пластифікаторі (б) після 90 діб твердіння

Висновки

Введення дисперсії вуглецевих нанотрубок в меламінформальдегідному пластифікаторі Muraplast FK-98 до складу шлакомісткої в'яжучої речовини не впливає на фазовий склад новоутворень, однак призводить до зміни морфології гідросилікатних фаз за рахунок явища епітаксіального нарощення та сприяє утворенню щільної водонепроникної структури.

Summary

In the article established the morphological features of the hydrate newformations of the artificial stone based on slag-contain cement modified by dispersion of carbon nanotubes in the plasticizer such as melamine.

1. Scrivener K.L. Innovation in use and research on cementitious material / K.L. Scrivener, R.J. Kirkpatrick// Cem Concr Res 2008; 38(2): 128–36.

2. Sanchez F. Multi-scale performance and durability of carbon nanofiber - cement composites / F. Sanchez, L. Zhang, C. Ince. // In: Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic; 2009, p. 345–50.

3. Characterization and modeling of pores and surfaces in cement paste: correlations to processing and properties/ H.M. Jennings, J.W. Bullard, J.J. Thomas, J.E. Andrade, J.J. Chen, G.W. Scherer//. J Adv Concrete Technology, 2008; 6(1):5–29.

4. Garboczi E.J. Modelling of the microstructure and transport properties of concrete/ E.J. Garboczi, D.P. Bentz.// Construct Build Mater 1996; 10(5): 293–300.

5. Garboczi E.J. Multiscale analytical/numerical theory of the diffusivity of concrete/ E.J. Garboczi, D.P. Bentz.// Adv Cem Based Mater 1998; 8(2): 77–88.

6. Xi Y. Multiscale modeling of interactive diffusion processes in concrete/ Y. Xi, K. Willam, D.M. Frangopol.// J Eng Mech 2000 (March 2000): 258–65.

7. Konsta-Gdoutos M.S. Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites/ M.S. Konsta-Gdoutos, Z.S. Metaxa, S.P. Shah.// Cem Concr Compos 2010; 32(2):110–5.

8. Makar J.M. Carbon nanotube/cement composites – early results and potential applications/ J.M. Makar, J. Margeson, J. Luh.// Proceedings of 3rd international conference on construction materials: performance, innovations and structural implications. Vancouver, BC August 22–24, 2005, p. 1–10.

9. Пушкарьова К.К. Портландцементні розчини, модифіковані вуглецевими нанотрубками, як основа для створення гідроізоляційних покриттів / К.К. Пушкарьова, М.В. Суханевич, А.С. Марціх / Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. - №50 – 2013. Київ – с. 31-37.

10. Пушкарьова К.К. Особливості процесів структуроутворення гідроізоляційних покриттів, модифікованих нанотрубками //К.К. Пушкарьова, М.В. Суханевич, А.С. Марціх / Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка- К.; Тов. «Знання України» 2014.- Вип.53.-С.8-13.

11. Пушкарьова К.К. Вплив вуглецевих нанотрубок на процеси структуроутворення шлакомісткого цементного каменя / К.К. Пушкарьова, М.В. Суханевич, А.С. Марціх / Вісник ОДАБА.- Одеса, Зовнішрекламсервіс, 2015.- Вип.57.- С.380-386.

12. Макаров Е.С.Изоморфизм атомов в кристаллах./Е.С.Макаров// М.: Атомиздат, 1973.- 286 с.

13. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов/К.К.Стрелов// М.: Металургия, 1985.- 480 с.