

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ И ПОВЕРХНОСТНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

С. Ю. Петрунин*, асп., **В. Е. Ваганов***, к. т. н, доц.,
Б. Г. Ким*, д. т. н., проф., **Н. Н. Осипов****, асп.

**Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
г. Владимир, Россия,*

***Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия*

Введение

В последние годы, развитие нанотехнологий сформировало новое направление исследований в области строительного материаловедения ориентированное на создание бетонов, обладающих повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Получение данных материалов возможно посредством дисперсного армирования матрицы наноразмерными элементами. На сегодняшний день, в качестве такого нанокompонента системы наиболее часто используются многослойные углеродные нанотрубки и нановолокна (МУНТ/УНВ). Это обусловлено в первую очередь тем, что они обладают высокими механическими показателями: модулем юнга порядка 630 ГПа и прочностью около 150 ГПа [1], а также физическими свойствами (электропроводность, теплопроводность и др), превышающие аналогичные значения для традиционных материалов.

Анализ литературы убедительно свидетельствует о положительном влиянии добавки УНТ/УНВ на прочность, морозостойкость, водопоглощение и коррозионную стойкость цементных композитов [1-3]. Тем не менее, существует ряд проблем, связанных с применением УНТ в качестве наномодифицирующей добавки в бетонах. Это связано с химической инертностью углеродных наночастиц и их склонностью образовывать агломераты под действием Ван дер Вальсовых сил. На основании этого, для обеспечения взаимодействия между матрицей материала и УНТ, авторы работ [4,5] химически функционализировали поверхность нанотрубок кислородосодержащими группами. При этом, было установлено, что функционализированные УНТ участвуют в процессе гидратации цементного клинкера и образуют химические связи с продуктами реакции.

Известно, что равномерность распределения нанотрубок в объеме композита во многом зависит от однородности распределения отдельных наночастиц в воде затворения при получении бетона. На сегодняшний день, разработаны различные способы разделения УНТ, основанные на ультразвуковом и механическом воздействии [6,7], позволяющие получать стойкие коллоидные растворы на основе углеродных наноструктур.

В настоящее время существует, множество публикаций по применению УНТ в качестве армирующей добавки для цементных систем. Однако, окончательно, механизмы влияния углеродных нанотрубок на свойства и процессы структурообразования композита не установлены. Отсутствуют какие-либо четкие рекомендации по оптимальной концентрации нанодобавки и характеру поверхностной функционализации УНТ, необходимые для достижения максимальных физико-механических и эксплуатационных свойств материала.

Таким образом, целью настоящего исследования являлось получение об-

разцов мелкозернистого бетона, дисперсно-армированных углеродными нанотрубками с различной поверхностной функционализацией и определении оптимальной концентрации углеродного наномодификатора, для обеспечения максимальных прочностных характеристик. Изучение структуры цементных композитов осуществлялось методами рентгенофазового анализа и электронной сканирующей микроскопии.

Материалы и методы

Материалы

В рамках данной работы в качестве связующего при синтезе образцов бетона, модифицированных УНТ, использовался портландцемент марки I 42,5 Б производственного предприятия ОАО «Мордовцемент». Мелким заполнителем выступал стандартный кварцевый песок с модулем крупности 0,63 мм. Армирующим компонентом являлись многослойные углеродные нанотрубки, параметры которых приведены в работе [8]. Для повышения устойчивости коллоидного раствора воды затворения с углеродными нанотрубками и снижения седиментационного эффекта, присущего наночастицам, применялся поликарбоксилатный суперпластификатор П-11 научно-производственного предприятия ООО «Макромер».

Получение образцов:

Все цементные композиты имели следующие соотношение компонентов: вода/цемент/песок 0,3/1/1, при этом концентрация углеродных нанотрубок варьировалась от 0,01% до 0,25% от массы цемента. Порошок углеродных нанотрубок, как чистых так и поверхностно функционализированных вводился в раствор воды и поликарбоксилатного пластификатора, так что концентрация УНТ в объеме изменялась от 0,75% до 6%. Полученная дисперсия обрабатывалась ультразвуком в течении 15 минут при чистоте колебаний 22 000 Гц и в последующем смешивалась с водой затворения. Предварительно в смеситель загружались цемент, песок и перемешивались на сухую в течении 3 минут, после чего добавлялся необходимый объем воды затворения на основе поликарбоксилатного пластификатора и углеродных нанотрубок и все еще раз перемешивалось в течении 7 минут. После чего данная бетонная смесь укладывалась в металлические формы с размерами 40×40×160 мм и виброуплотнялась. До момента испытаний образцы хранились при температуре 25 °С и влажности 95%.

Функционализация УНТ:

- карбоксильными группами:

В колбу помещалась навеска УНТ и заливалась смесью минеральных кислот из расчета 1:5. Полученная смесь интенсивно перемешивалась при температуре 70 °С в течении 24 часов. После чего материал отфильтровывали, промывали последовательно водой, этанолом и сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния.

- гидроксильными группами:

Для окисления УНТ с помощью механохимического метода брали в равных соотношениях навески УНТ и щелочи (K(OH)), помещали в шаровую мельницу и перемалывали в течение 60 минут. После этого полученный материал отмывали водой от щелочи и сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния.

- кремнийсодержащими группами:

Для модификации кремний содержащими группами навеску УНТ помещали в колбу и добавляли тетраэтоксисилан в соотношении 1:5. Полученная смесь интенсивно перемешивалась при температуре 70 °С в течении 24 часов. После чего материал отфильтровывали, промывали последовательно водой, этанолом и

сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния.

После завершения химической модификации полученный материал охарактеризовали комплексом физико-химических методов. Подробнее процессы модификации описаны в [9].

Процедура испытаний:

Образцы бетона испытывались на осевое сжатие и изгиб после первого, седьмого и двадцать восьмого дня выдержки. Фазовый состав материалов исследовался методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М.

Морфология и микроструктура углеродного наноматериала и цементного камня изучались посредством сканирующей, а так же просвечивающей электронной микроскопии на приборах марки JEOL JSM 6490 LV и JEM 200 соответственно.

Результаты и обсуждения

Данные испытаний на осевое сжатие и изгиб цементных композитов с различной концентрации наномодификатора после 1, 7 и 28 дней выдержки представлены на рисунке 1. Результаты демонстрируют, что максимальная прочность на сжатие наблюдается в случае, когда содержание углеродных нанотрубок составляет 0,13 % от массы цемента. Как уже отмечалось, УНТ способствуют более активному набору прочности в ранний период, до 37%, а после 28 дней выдержки прочность модифицированного образца по сравнению с эталоном выше на 25%. Так же, стоит сказать, что наибольшая прочность на растяжение наблюдается у бетона с добавкой 0,05% УНТ.

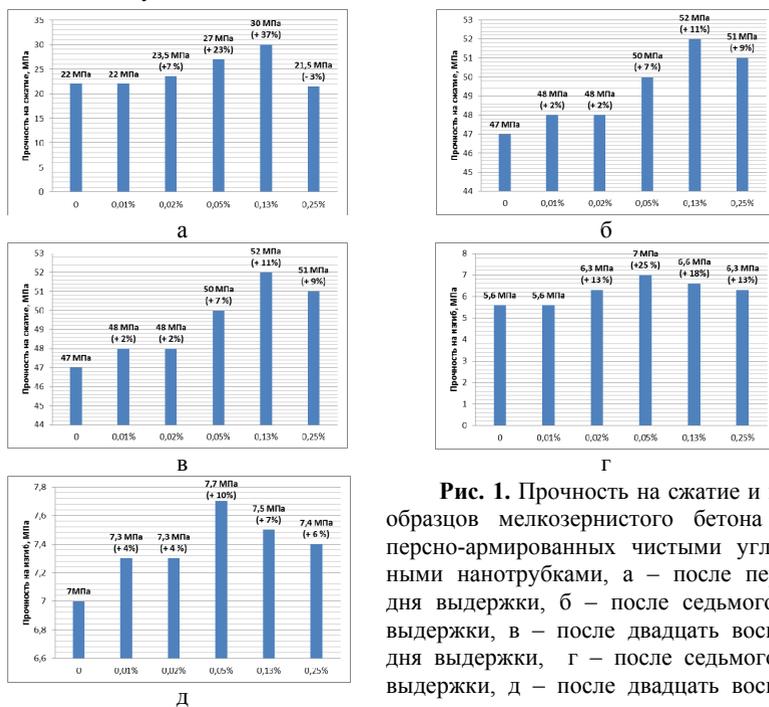


Рис. 1. Прочность на сжатие и изгиб образцов мелкозернистого бетона дисперсно-армированных чистыми углеродными нанотрубками, а – после первого дня выдержки, б – после седьмого дня выдержки, в – после двадцать восьмого дня выдержки, г – после седьмого дня выдержки, д – после двадцать восьмого дня выдержки.

На рисунке 2 изображены диаграммы, отражающие влияние поверхностной функционализации УНТ на изменение прочностных свойств цементных композитов. В данном случае концентрация нанодобавки составляла 0,05 % по массе цемента. Установлено, что модификация поверхности углеродных нанотрубок карбоксильными группами способствует наиболее активному набору прочности на сжатие в ранний период, на 30 %, в то время как максимальная прочность на 28 день наблюдается у материала армированного чистыми УНТ и составляет 22%. Анализ результатов испытаний на изгиб показывает что наилучшими характеристиками обладают образцы, модифицированные чистыми УНТ.

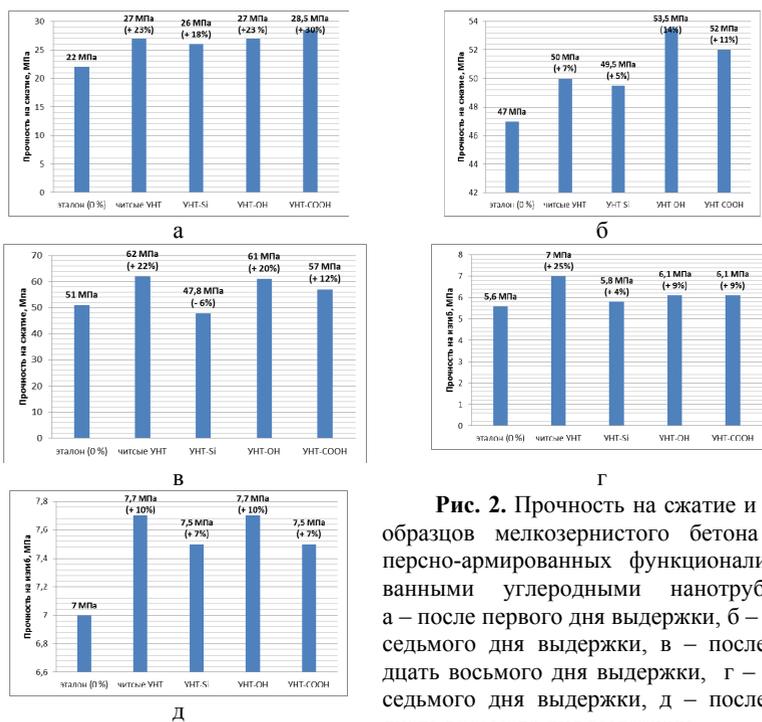


Рис. 2. Прочность на сжатие и изгиб образцов мелкозернистого бетона дисперсно-армированных функционализированными углеродными нанотрубками, а – после первого дня выдержки, б – после седьмого дня выдержки, в – после двадцать восьмого дня выдержки, г – после седьмого дня выдержки, д – после двадцать восьмого дня выдержки.

Дисперсия углеродных нанотрубок функционализированных карбоксильными группами после ультразвуковой обработки исследовалась при помощи просвечивающего электронного микроскопа, рисунок 3. Как видно из рисунка, карбоксилированные УНТ имеют диаметр соответствующий диаметру исходных УНТ, что составляет: порядка 30-60 нм и длину от 100 нм до нескольких микрон. При этом важно отметить, что в отличие от исходных функционализированные углеродные нанотрубки не образуют крупных агломератов и хорошо разделены.

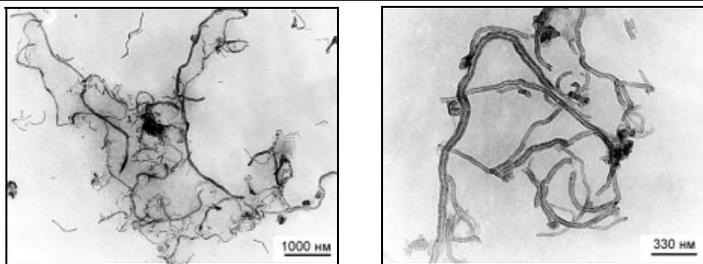


Рис. 3. Микрофотографии карбоксилированных углеродных нанотрубок.

Для анализа микроструктуры был выбран образец бетона, модифицированный 0,05 % карбоксилированных УНТ. В ходе исследования обнаружены области микропустот цементного камня, заполненные нитевидными образованиями по морфологии, отвечающим углеродным нанотрубкам (рисунок 4). Данный факт свидетельствует о том, что УНТ способны заполнять полости, образующиеся при гидратации клинкера, тем самым способствуя повышению общей плотности материала, что приводит к улучшению прочностных характеристик, морозостойкости и снижению водопоглощения.

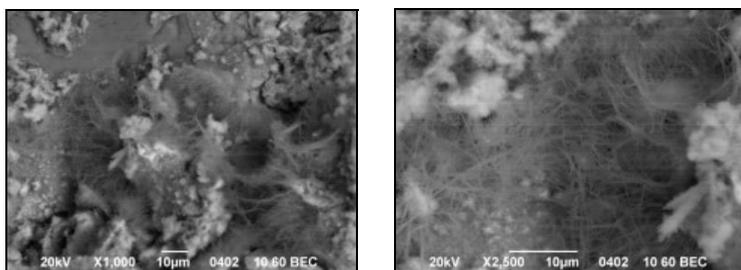


Рис. 4. Микрофотография структуры бетона, модифицированного 0.05 % карбоксилированных УНТ.

Фазовый состав цементных композитов с добавкой чистых и карбоксилированных углеродных нанотрубок в сравнении с бетоном, без наномодификатора исследовался с использованием дифрактометра ДРОН-3М. На рисунке 5 представлены рентгенограммы изучаемых образцов после прочностных испытаний в возрасте 28 суток. Установлено, что степень гидратации основных клинкерных минералов C_2S и C_3S выше у материала армированного не функционализированными УНТ, так же данный композит имеет самое низкое содержание портландита ($Ca(OH)_2$). Настоящее свидетельствует о том, что значительная часть Ca , образующегося при гидратации, сконцентрирована в фазе гидрат силиката кальция ($C-S-H$ гель), формируя при этом более плотную и прочную структуру. Спектр цементного камня дисперсно-упрочненного карбоксилированными УНТ демонстрирует наивысшую интенсивность пиков для C_2S , C_3S и $Ca(OH)_2$.

Таким образом, по анализу данных рентгеноструктурных исследований, очевидно, что бетон, модифицированный чистыми УНТ, имеет самую высокую степень гидратации основных клинкерных минералов C_2S и C_3S и содержит большее количество плотного С-С-Н геля по отношению к не модифицированному материалу и образцу с добавкой карбоксилированных УНТ. Полученные результаты подтверждаются значениями показателей прочности, по которым цементный композит на основе не функционализированных УНТ обладает наилучшими прочностными характеристиками.

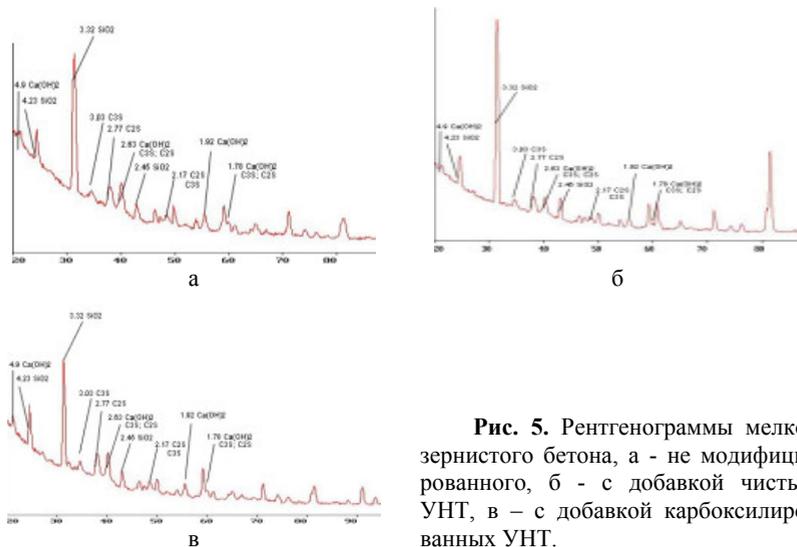


Рис. 5. Рентгенограммы мелкозернистого бетона, а - не модифицированного, б - с добавкой чистых УНТ, в - с добавкой карбоксилированных УНТ.

Заключение

В настоящей работе изучалось влияние концентрации и поверхностной функционализации углеродных нанотрубок на структуру, фазовый состав и прочностные характеристики цементных композитов. Обнаружено, что максимальная прочность на сжатие и растяжение наблюдается у образцов бетона, содержащих 0.13 % и 0.05% УНТ соответственно. Прививка функциональных групп на поверхность нанотрубок позволяет оказывать влияние на процессы гидратации цементного клинкера. Установлено, что наиболее активному набору прочности способствует добавка карбоксилированных УНТ в сравнении с чистыми нанотрубками и УНТ, функционализированными гидроксильными и кремнийсодержащими группами. Методами электронной микроскопии, определены области пустот в цементном камне, заполненные нитевидными образованиями, по морфологии, отвечающие углеродным нанотрубкам. По данным рентгеновской дифрактометрии, определено, что чистые УНТ участвуют в процессах фазообразования. При этом структура получаемого материала характеризуется наивысшим содержанием основной фазы гидрат силиката кальция с более плотной и прочной структурой.

Выводы:

1. Армирование цементного композита углеродными нанотрубками позволяет повышать прочностные характеристики до 25 %, причем предварительная поверхностная функционализация УНТ оказывает непосредственное влияние на сроки твердения бетона, ускоряя их.
2. Установлено, что УНТ заполняют микрополости и микропустоты в структуре бетона, способствуя снижению общей пористости материала.
3. УНТ участвуют в процессах фазообразования, формируя при этом более плотную и прочную структуры цементного камня.

Список использованных источников

1. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. – 2001. № 10. с. 934-937.
2. Florence Sanchez, Chantal Ince. Microstructure and macroscopic properties of hybrid carbon nanofiber/silica fume cement composites. Composites Science and Technology Vol. 69 (2009) 1310–1318.
3. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Пудов И.А., Лушникова А.А. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками // Строит. материалы. – г. Москва 2011. № 2. С. 47-51.
4. Петрунин С.Ю., Попов М.Ю., Ваганов В.Е., Решетняк В.В., Закревская Л.В. Опыт применения тубулярных углеродных наноструктур в строительных материалах. // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2012. № 5. С. 65–80. URL: [http // www.nanobuild.ru](http://www.nanobuild.ru).
5. 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. pp. 1239-1245.
6. Li G.Y., Wang P.M., Zhao X. Pressure-sensitive and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. Cement and Concrete Research. 2007. Vol. 29. pp. 377-38.
7. Кашкина Л.В., Стебелева О.П., Петраковская Э.А., Баюкова О.А. Влияние гидродинамической кавитации на структуру и свойства сажевых частиц. Тезисы докладов на 8-ую Международную конференцию «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк 25-28 сентября 2012 г. / Сборник материалов, С. 244-245.
8. Петрунин С.Ю., Закревская Л.В., Ваганов В.Е. Влияние наноразмерного модификатора на прочность цементного композита. Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. Вып. 64 – Дн-вск., ПГАСА, 2012, С. 35-39.
9. Осипов Н.Н., Ключев М.В., Разумов А.А., Наумов А.Г., Скворцов К.В., Хорьков К.С. Химическая модификация углеродных нанотрубок // Известия высших учебных заведений: Химия и хим. технология 2013, Т. 56, №. 1 Стр. 100-103