

Композиционные строительные материалы с использованием углеродных наномодификаторов

Смирнягина¹ Н.Н., Цыренов¹ Б.О., Дашеев¹ Д.Э., Семенов¹ А.П., Семенова¹ И.А., Урханова^{1,2} Л.А., Лхасаранов² С.А.

¹Институт физического материаловедения СО РАН

670047 Улан-Удэ, Россия

e-mail: bulatzsk@gmail.com

²Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления

670013 Улан-Удэ, Россия

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-226-234

Рассмотрено влияние углеродного наномодификатора на процессы гидратации цементного камня методом рентгенофазового анализа и термодинамического моделирования.

Введение

Модифицирование цемента и бетона с применением различных наномодификаторов, в том числе углеродсодержащих, является перспективным, поскольку их введение заметно улучшает физико-механические характеристики при малых дозировках добавок и позволяет направленно регулировать структуру материала, благодаря проявления различных эффектов [1].

Использование углеродных наноструктур при модифицировании цементной матрицы рассмотрено в [2-8]. В частности, в [3] предложен подход модификации цементных композитов путем активации воды затвердения углеродными наночастицами, полученных при испарении в дуговом разряде. Установлено, что изменение свойств воды при введении в неё наномодификатора в наибольшей мере проявляется при концентрации фуллероидного материала в интервале 10^{-6} - 10^{-4} об. %. В этом же диапазоне введения наномодификатора наблюдается наибольший прирост физико-механических показателей цементных композитов [3].

В [4] рассматривается применение крупных полиэдральных наночастиц фуллероидного типа – астраленов, для наноинициирования поверхности высокомодульных базальтовых микроволокон. В результате нанесения астраленов на поверхность микроволокон решается проблема равномерного распределения наноинициаторов по объему композита и одновременное усиление эффекта дисперсного армирования бетона.

Показано [5], путем введения растворимых в воде аддуктов нанокластеров угле-

рода достигается снижение расхода дорогостоящих поликарбоксилатных пластификаторов. Расход аддуктов варьируется в пределах от 0 до 6% от расхода поликарбоксилатного пластификатора. Установлено, что введение наноразмерной добавки позволяет повысить подвижность растворяемых смесей и снизить расход пластификатора в два раза. При этом наибольший эффект при введении аддуктов нанокластеров углерода наблюдается при расходе пластификатора 0,4 % от расхода цемента.

Опыт применения углеродных наноматериалов в технологии цементных композитов показывает, что необходимый эффект зависит от используемого наноматериала. Это связано с тем, что при различных способах и условиях получения углеродных наночастиц изменяются их форма и размеры, содержание в полученной смеси фуллеренов и углеродных нанотрубок.

Учитывая, что введение углеродных наноматериалов приводит к значительному эффекту улучшения основных свойств цемента и бетона представляет интерес исследование возможности использования углеродного наноматериала, полученного плазмохимическим способом, для их модификации. Способ получения углеродных наноматериалов [9,10] является эффективным, поскольку позволяет получить до 10-12% фуллеренов в синтезируемой наноуглеродной смеси.

Материалы и методы исследования

Синтез УНМ – углеродного конденса-

та (сажи) проводился на высокопроизводительной установке для синтеза нанодисперсных продуктов на основе углерода (плазмохимическом реакторе) разработки Института физики им. Л.В.Киренского СО РАН (Красноярск) [9,10], рис. 1.



Рис. 1. Высокпроизводительная установка для синтеза углеродных нанодисперсных продуктов

Мощность установки – 12 кВт, производительность фуллеренсодержащего конденсата (фуллеренов) – 150 г/ч (10-15 г/ч), расход гелия – 10 л/ч, вес установки 30 кг.

Полученная сажа (углеродный конденсат) содержит 10-12% смеси фуллеренов в долевом соотношении - 0,8 C₆₀, 0,15 C₇₀, 0,04 высших фуллеренов и 0,01 оксидов C₆₀O и C₇₀O.

Рентгенофазовый анализ (РФА) фуллеренсодержащих смесей и модифицированного портландцемента (ПЦ) выполнен на дифрактометре Phaser D2 фирмы Bruker на Cu_{Kα}-излучение. Микроструктуру цементного камня изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1430VP Carl Zeiss, Германия с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 Oxford Instruments, Великобритания.

Физико-механические свойства ПЦ определяли по ГОСТ 310.3-76 и ГОСТ 310.4-81. Нормальную плотность и сроки схватывания определяли на приборе Вика. Активность ПЦ - на приборе ИАЦ-3. Образцы ПЦ, размером 20x20x20 мм, твердели в нормальных условиях при t=20±2°C и влажности 100% и были испытаны в возрасте 7 и 28 суток.

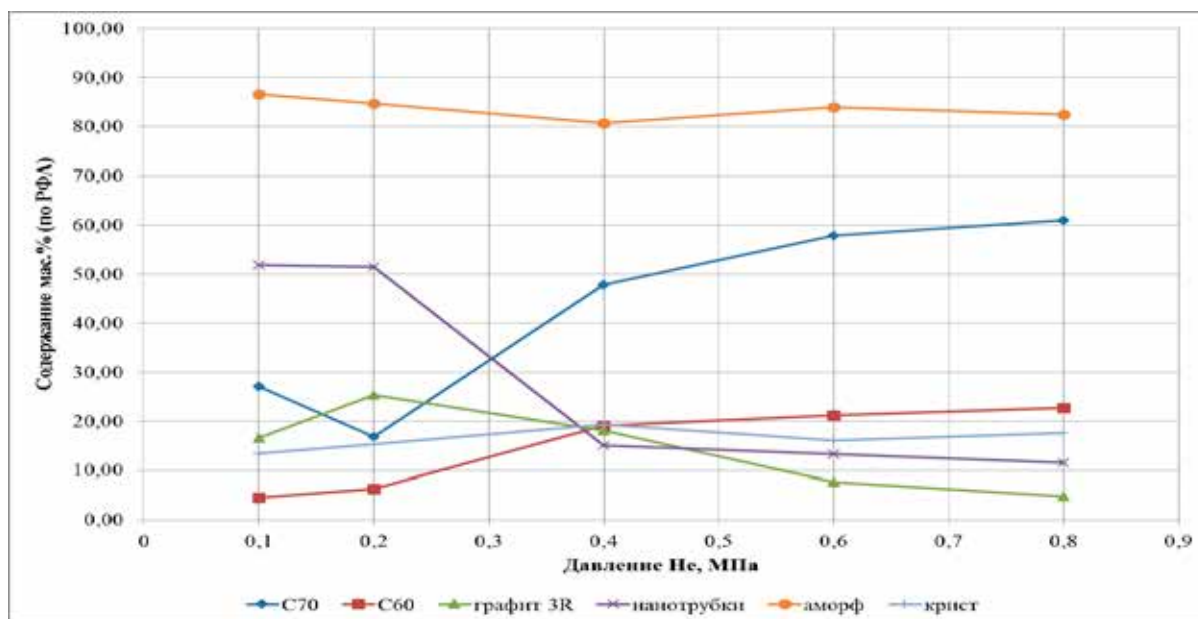


Рис. 2. Зависимость выхода и фазового состава угольных конденсатов от давления гелия

Термодинамические расчеты проводились в программе TERRA [11]. Программа TERRA позволяет во всех случаях находить фазовый состав многоэлементных систем, автоматически выполняя правило фаз Гиббса, как для модели однокомпонентных несмешивающихся фаз, так и для модели конденсированных растворов (идеальных или регулярных).

Результаты и их обсуждение

Проведена оптимизация синтеза фуллеренов при атмосферном давлении, их выхода и состава. В процессе синтеза, изменяя давление гелия, получены фуллереносодержащие смеси различного состава.

По данным рентгенофазового анализа, выполненного на дифрактометре D2 Phaser, фирмы Bruker, при повышении давления гелия наблюдается увеличение как кристаллической фазы, так и увеличение выхода высших фуллеренов. При этом уменьшаются фазы соответствующие нанотрубкам и кристаллическому графиту, рис. 2. Варьируя давление гелия можно получать фуллереносодержащую смесь различного состава. В процессе синтеза возможно так же добавление примесей для получения эндоэдральных или гетерофуллеренов. Кроме того, выявлено влияние добавки рис. 3 В, Si, Ni(CO)_n, Ni₃B на выход и состав фуллеренов.

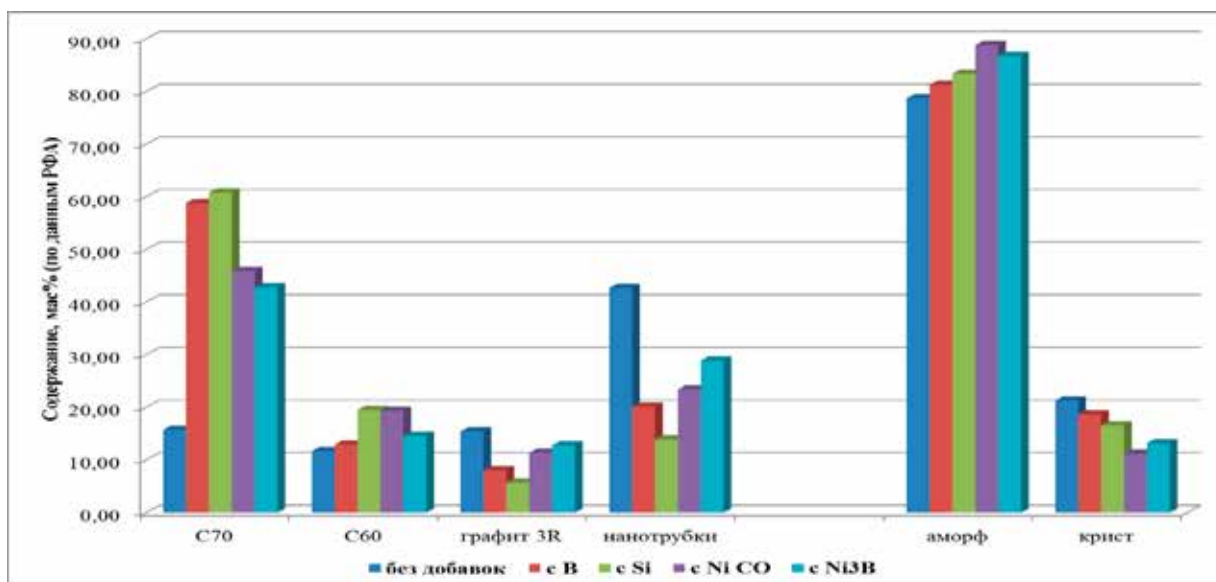


Рис. 3. Зависимость выхода фуллеренов от вида добавки

При синтезе фуллереносодержащих смесей с добавочным веществом используются графитовые электроды с кратером диаметром 2-3 мм, в который запрессовывается добавка в виде порошка. В зависимости от вида допирующего вещества изменяется выход фуллеренов в большую сторону, при этом давление гелия остается неизменным.

Полученные фуллереносодержащие смеси были использованы в виде углеродного наномодификатора (УНМ) для модификации минеральных связующих в строительных материалах, табл.1. Результаты свидетельствуют, что введение углеродного

наномодификатора в количестве 0,01 % от массы цемента приводит к увеличению прочности на 10 %, в количестве 0,001 % - на 35 %. Это свидетельствует о том, что эффект действия УНМ имеет экстремальный характер и в наибольшей мере проявляется в количестве 10^{-2} - 10^{-3} мас. %.

Введение добавки в количестве 0,001% совместно с суперпластификатором (СП) С-3® на основе натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот, повышает активность цемента на 21%. В случае использования СП типа Sika ViscoCrete 5 neu® на основе поликарбоксилатов совместно с УНМ наблюдается незначительное

Таблица 1 – Прочностные показатели цементного камня с УНМ

Состав цементных композиций	Предел прочности, МПа, после	
	7 суток твердения	28 суток твердения
Контрольный	40	61
УНМ 0,01%	38	67
УНМ 0,001%	44	82
С-3 [®] 0,7%	47	50
С-3 [®] 0,7% + УНМ 0,01%	42	67
С-3 [®] 0,7% + УНМ 0,001%	58	74
Sika ViscoCrete 5 neu [®] 0,3%	43	63
Sika ViscoCrete 5 neu [®] 0,3% + УНМ 0,01%	42	69
Sika ViscoCrete 5 neu [®] 0,3% + УНМ 0,001%	40	68

увеличение прочности на 5-11%. Это может связано с тем, что СП на основе поликарбонилатов, хотя и эффективен для равномерного распределения наномодификатора,

в большей степени проявляется обволакивание частиц наномодификатора, препятствующего взаимодействию с цементным зерном.

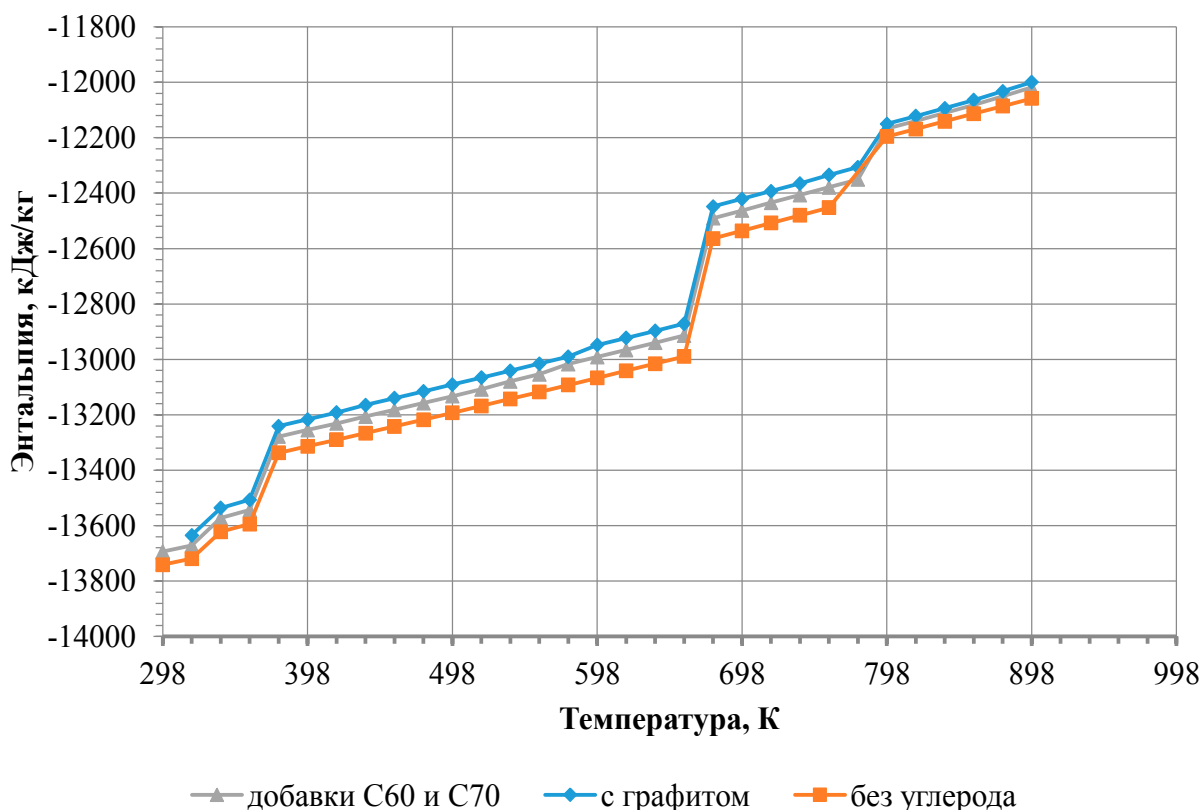


Рис. 4. Изменение энтальпии в реакционной смеси цемент-25 мас.% H₂O-0,01 мас.% С

Эффект действия СП поликарбонилатного типа основан на стерическом эффекте в отличие от СП на основе сульфированных нафталин-формальдегидных поликонденсатов, где преобладает эффект электростатического отталкивания. СП обоих типов создают вокруг частиц УНМ адсорбционный слой, причем в случае СП С-3[®]

строение его молекул характеризуется линейной формой полимерной цепи. Для СП Sika ViscoCrete 5 neu[®] характерно строение молекул с поперечными связями и двух- или трехмерная форма. Данная форма молекул с поперечными связями способствует созданию более объемного адсорбционного слоя по сравнению с линейной формой мо-

лекул, при этом силы отталкивания частиц, вызываемые СП поликарбоксилатного типа почти вдвое больше, чем при использовании СП на основе нафталин-формальдегидных поликонденсатов.

Изменение свойств ПЦ при введении УНМ связано с изменением фазового состава и структуры модифицированного цементного камня. Проведены термодинамические расчеты с использованием программы TERRA [11].

Программа TERRA позволяет во всех случаях находить фазовый состав многоэлементных систем, автоматически выполняя правило фаз Гиббса, как для модели однокомпонентных несмешивающихся фаз, так и для модели конденсированных растворов (идеальных или регулярных).

Многообразие исследуемых систем по химическому составу и степени сложности зачастую ставит задачу расширения базы данных свойств индивидуальных веществ и уточнения ранее внесенных термодинамических и термодинамических характеристик. Проблема оперативного расширения базы данных и уточнения, ранее внесенных свойств, а также исключения ошибочных данных решена путем создания специаль-

ной сервисной программы INFO. Эта программа с целью контроля позволяет отображать свойства любого индивидуального вещества в графической и табличной форме. Кроме того, предусмотрены функции удаления, добавления, изменения и восстановления. Любая модификация базы данных с помощью программы INFO контролируется встроенными средствами разграничения прав доступа.

Для термодинамического исследования гидратации цементного камня требовалось добавить в базу данных программы TERRA термодинамические данные фуллеренов C_{60} и C_{70} , и группы силикатов, участвующих в процессе затворения цементного камня. В результате анализа литературных данных были добавлены группы:

- фуллерены (C_{60} , C_{70});
- алюминаты ($CaAlO_4$, $CaAl_4O_6$);
- алюмосиликаты ($CaAl_2Si_2O_4$);
- феррат ($Ca_2Fe_2O_5$);
- силикаты ($CaSiO_3$, Ca_2SiO_4 , $Ca_3Si_2O_7$, Ca_3SiO_5);
- алюминат кальция ($Ca_3Al_2O_6$);
- гидросиликаты, гидроферраты (более 30).

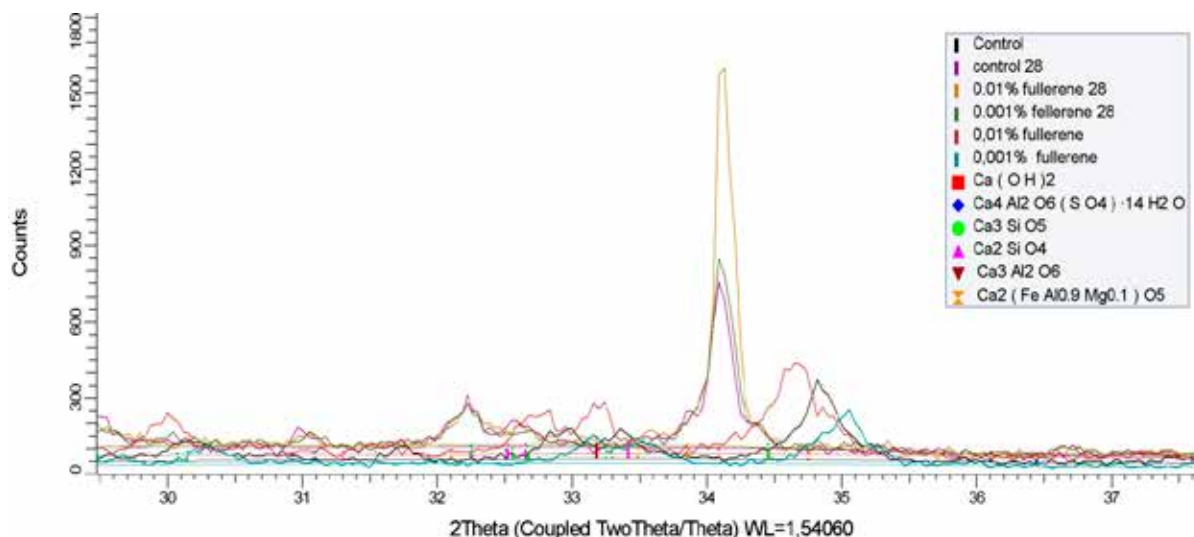


Рис. 5. Рентгенограммы портландцемента после гидратации (3, 28 суток): контрольный; 0,001 масс.% УНМ; 0,01 масс. % УНМ

Термодинамические расчеты позволили при заданной температуре определить мольные составы фаз, давление газообразных компонентов, термодинамические свойства, в том числе полную энтальпию H , энтропию S , равновесную теплоемкость C_p .

Анализ зависимости $H(T)$ в определенных температурных интервалах предоставил возможность выявить резкие изменения энтальпии, которые можно было отнести к фазовым или химическим равновесным превращениям, связанным с образованием но-

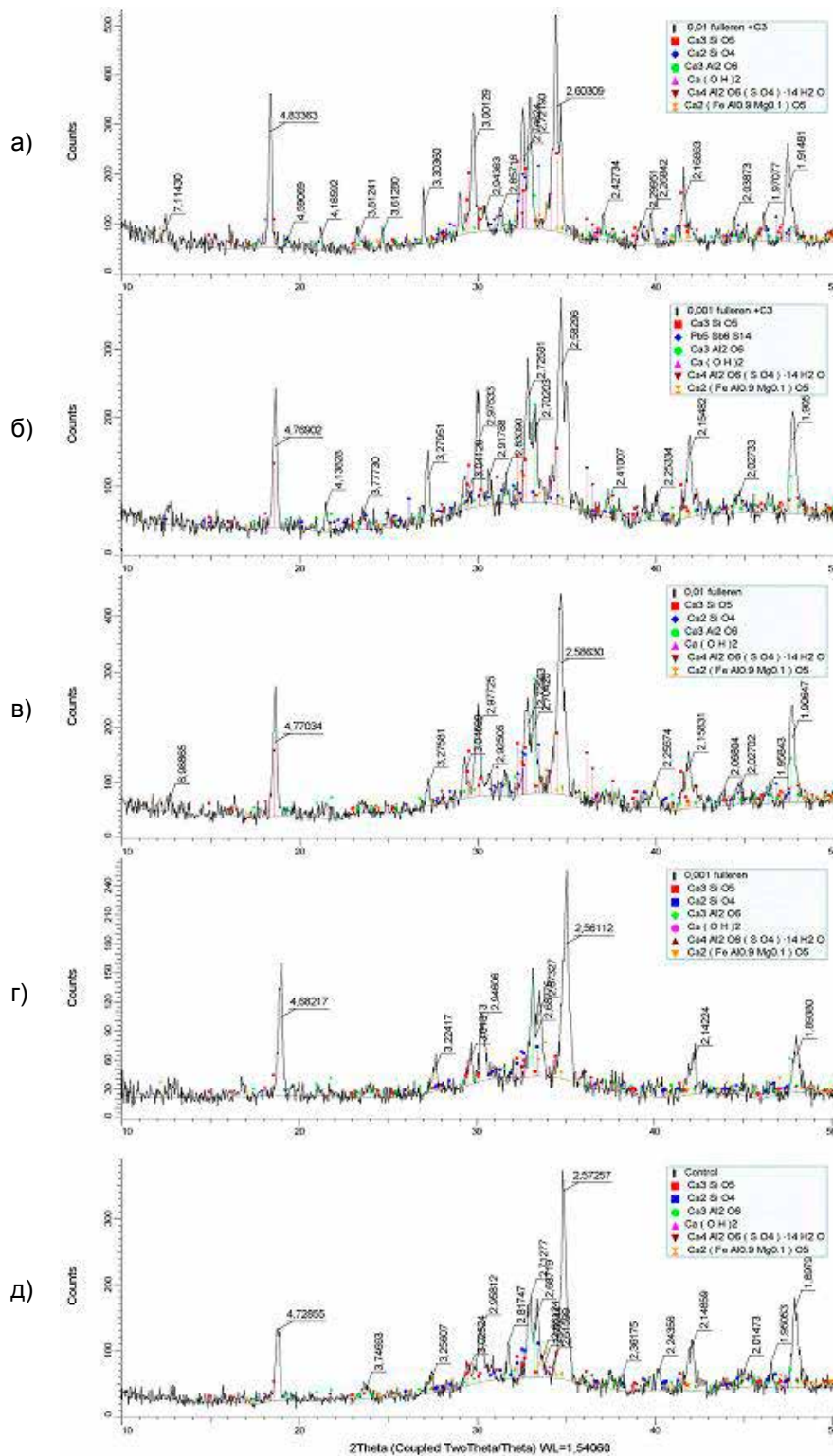


Рис. 6. Дифрактограммы портландцемента после гидратации: а) - 10^{-2} масс. % УНМ и C-3[®] б) - 10^{-3} масс. % УНМ и C-3[®]; в) - 10^{-2} масс. % УНМ; г) - 10^{-3} масс.% УНМ; д) - контрольный

вых или промежуточных соединений. Расчеты проведены в температурном интервале

173 – 473 К в диапазоне давлений 10^7 –1 Па (рис.4).

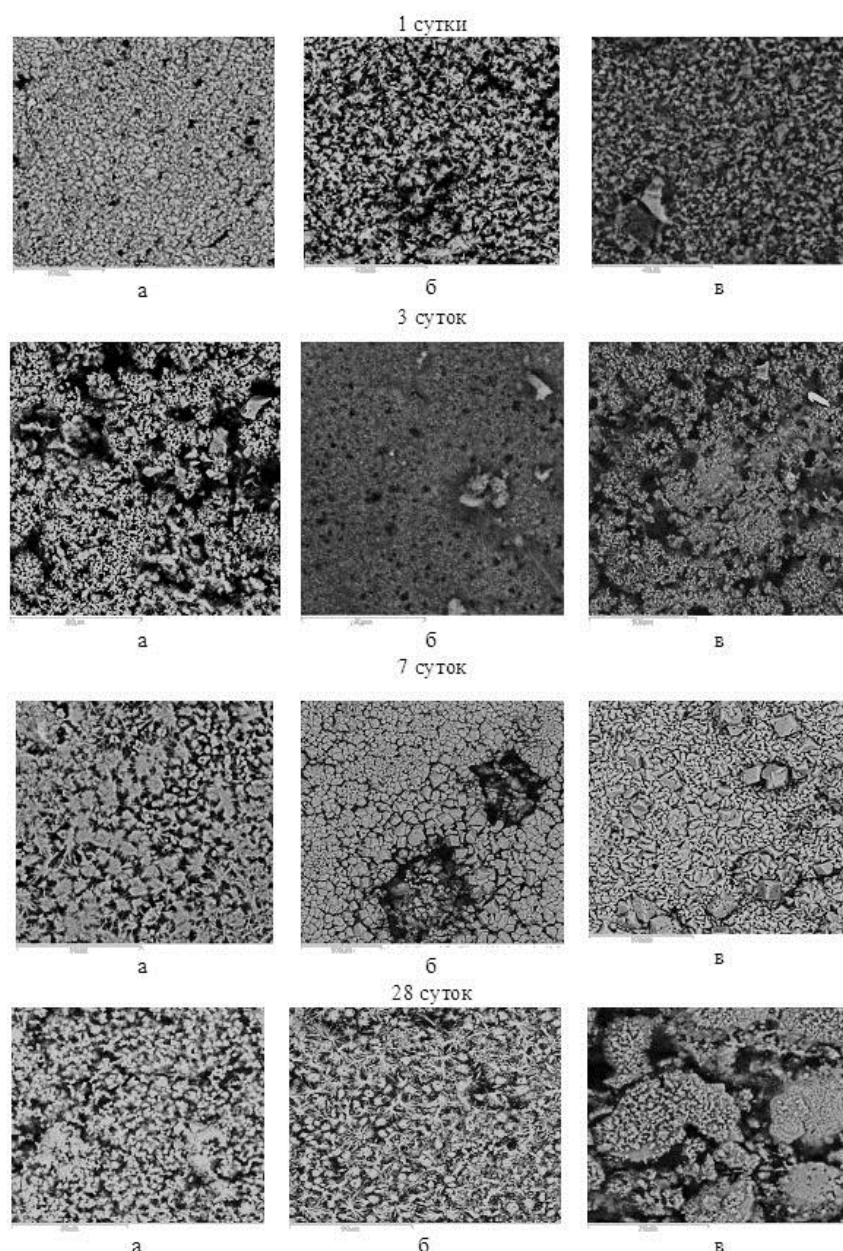


Рис. 7. Электронно-микроскопический анализ портландцемента с УНМ: а) – контрольный; б) – ПЦ+10⁻²% УНМ; в) – ПЦ+10⁻²% УНМ+С-3[®]

Термодинамические расчеты показали, что введение в систему $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ углерода в виде УНМ приводит к появлению гидрокарбоалюмината кальция состава $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, содержание которого увеличивается с возрастанием концентрации углерода [12].

Для выявления изменения фазового состава цементных композитов модифицированных УНМ реализован комплексный подход физико-химических исследований, включающий рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализы. Результаты РФА исходного и гидратного цемента, цемента с УНМ и цемента с УНМ и суперпла-

стификатором С-3[®] показали, что в гидратном цементе снижается интенсивность пиков, характерных для фаз исходного цемента, появляются пики, характерные для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидросульфоалюминатов кальция в низкосульфатной форме $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)14\text{H}_2\text{O}$ ($d=0,4729$ нм) с выраженной интенсивностью пика (рис. 5 и 6). Введение добавок УНМ в состав цемента вызывает в гидратированных образцах изменение в межплоскостном расстоянии от $d=0,4682$ нм до $d=0,4833$ нм. Содержание алюминатов $\text{Ca}_2(\text{FeAl}_{0,9}\text{Mg}_{0,1})\text{O}_5$ и $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ в затвердевших образцах снижается, что свидетельствует об интенсивной гидратации

этих фаз, особенно в присутствии УНМ.

Например, для фазы $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (PDF 00-006-0495 ICDD) наблюдается уменьшение интенсивности рефлекса отражения $d_{100}=0,2700$ нм.

Кроме того, введение добавок УНМ в состав цемента приводит в гидратированных образцах к изменению межплоскостного расстояния от $d=0,2561$ до $d=0,2604$ нм для соответствующих плоскостей. Такие изменения в межплоскостных расстояниях можно объяснить с точки зрения степени кристалличности гидратированных цементных образцов. Так, в контрольном цементном образце содержание аморфной фазы достигает 46%. Добавка УНМ приводит к увеличению степени кристалличности до 63%, что свидетельствует об увеличении степени гидратации ПЦ в начальные сроки твердения (рис. 7). Электронно-микроскопический анализ поверхности цементного камня с добавкой УНМ и С-3 показал, что введение модифицирующих добавок изменяет содержание гидросиликатов кальция по истечении 1-3 суток, так и в более поздние 7-28 суток твердения (рис. 7) На микрофотографиях видно, что уже через сутки твердения составы с УНМ рис. 7 (б, в) характеризуются большим количеством игольчатых новообразований гидросиликатов кальция. Это свидетельствует об интенсификации процессов гидратации в начальный период при введении УНМ и его структурообразующем взаимодействии с зёрнами цемента. Введение УНМ приводит к снижению пористости цементного камня за счет образования гелевидных продуктов гидратации, заполняющих межпоровое пространство. Следует отметить, что увеличение времени твердения от 3 до 7 и 28 суток приводит к существенному снижению пористости гидратного камня и уменьшению размеров кристаллитов. Все это благоприятным образом сказывается на изменении физико-механических характеристик модифицированного цементного камня. Проведенный комплексный физико-химический анализ гидратных композиций с добавками и без них подтверждает, УНМ оказывает структурообразующее воздействие на цементную систему с образованием большего количества гидросиликатов кальция, синтез кото-

рых позволяет ускорить процессы гидратации и твердения цементных вяжущих веществ [14].

Заключение

При введении углеродного наномодификатора в цементную матрицу происходит изменение фазового состава, структуры и физико-механических свойств цементного камня. Углеродный наномодификатор изменяет структуру воды затворения, создавая вокруг своих частиц направленно ориентированные гидратные оболочки, которые приводят к изменению реологических характеристик цементной пасты. Кроме того, частицы углеродного наномодификатора служат в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, что ускоряет процессы гидратации и твердения цемента, особенно в начальные сроки твердения.

Термодинамические расчеты с использованием программного комплекса Терра показали, что при введении УНМ происходит изменение фазового состава гидратных новообразований. Изменение качественного состава гидратных новообразований приводит к изменению свойств конечного компонента.

Список литературы

- [1]. Артамонова О.В., Сергуткина О.Р. Строительные материалы: тенденции развития и перспективы // Научный Вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. - 2013. - № 6. - С. 13-23.
- [2]. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Пудов И.А., Лушникова А.А. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками // Строительные материалы. - № 2. - 2011. - С. 47-51.
- [3]. Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Никитин В.А. Наука и инновации в строительстве. Современные проблемы строительных материалов и технологий: Сборник трудов Международная конференция. Воронеж: - Т. 1. - 2008. - С. 424-429.
- [4]. Пономарев А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // Инженерно-строительный журнал. - 2009. - №6. - С. 25-33.

- [5]. Низина Т. А., Пономарев А. Н., Кочетков, Козеев А. А. Результаты экспериментальных исследований цементных композитов, модифицированных водорастворимыми аддуктами нанокластеров углерода // Вестник Волжского регионального отделения РААСН. Нижний Новгород: ННГАСУ, 2011. - Вып. 14. - С. 117-120.
- [6]. Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Shah S.P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials // *Cement and Concrete Research*. – 2010. - Vol. 40. - P. 1052–1059.
- [7]. Cwirzen, A., Habermehl-Cwirzen K., Penttala V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites // *Advances in Cement Research*. - 2008. - No. 20. - P. 65–73.
- [8]. Nasibulina, L. I., Anoshkin, I. V., Nasibulin, A. G., Cwirzen, A., Penttala, V., & Kauppinen, E. I. Effect of carbon nanotube aqueous dispersion quality on mechanical properties of cement composite. *Journal of Nanomaterials*. – 2012. - P. 35.
- [9]. Патент РФ 2320536. Способ синтеза фуллереновой смеси в плазме при атмосферном давлении / Чурилов Г.Н.; Заявл. 07.12.2005. Оpubл.27.03.2008. - Бюл. - № 9.
- [10]. Чурилов Г. Н., Булина Н. В., Федоров А. С. Фуллерены: синтез и теория образования. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2007, 229 с
- [11]. Трусов Б. Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // III Международный симпозиум «Горение и плазмохимия». Алматы: Изд-во Казахского национального ун-та. – 2005. – С. 52-57.
- [12]. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Urkhanova L.A., Kanakin S.V., Lkhasaranov S.A., Semenova I.A., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 168. P. 012059. DOI: 10.1088/1757-899X/168/1/012059.
- [13]. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Urkhanova L.A., Semenova I.A., Lkhasaranov S.A., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // *Abstracts XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry*. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. – 2016. - Vol. 2a. - P. 103.
- [14]. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. – 2017. - Vol. 830. - № 012123. DOI: 10.1088/1742-6596/830/1/012123.