

УДК 666.973.6/666.972.16

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕЙСТОГО БЕТОНА

А.А. Мечай, М.П. Мисник, В.Л. Колпацников
ГНУ «ИТМО им. А.В. Лыкова», Минск).

The perspectives of using of carbonic nanotubes in the production of binding materials and particularly autoclaved aerated concrete with low density were considered in this work. Different conditions of carbonic nanotubes introduction in the aerated concrete mix were explored. The capacity of forming of more dense fine-crystalline structure of interpore partitions using carbonic nanotubes in the capacity of oriented crystallization centers was determined. The coefficient of constructive quality of nanomodified aerated concrete with density 300 kg/m^3 exceeds the level of control sample in 1,5–1,9 times that is the premise for more effective usage and resource-saving in the production of nanomodified aerated concrete and its application.

Введение

В настоящее время перспективы использования углеродных нанотрубок в промышленности строительных материалов вызывают огромный интерес. Это объясняется тем, что углеродные наноматериалы в весьма малых концентрациях способствуют улучшению физико-механических характеристик строительных материалов: повышению прочности и величины модуля упругости, повышению водонепроницаемости и морозостойкости, снижению значений деформации усадки. Использование нанотехнологий дает возможность получения заданных свойств цементных бетонов и других строительных материалов [1]. При этом углеродные нанотрубки выполняют функцию центров направленной кристаллизации продуктов гидратации и твердения и обеспечивают качественное изменение структуры вяжущих систем.

По данным агентства по сбору информации Fredonia Group, в 2006 году 1 % всех строительных материалов в мире был создан с применением нанотехнологий. В 2011 году доля строительных наномодифицированных материалов составила уже 7 %, в 2016 году этот показатель достигнет 19 %, а в 2025 году за ними уже будет большая часть рынка стройматериалов (54 %) [2].

В настоящее время проводятся многочисленные исследования по изучению влияния углеродных наноматериалов на структуру и свойства цементных вяжущих композиций (тяжелых цементных бетонов и растворов, неавтоклавных газобетонов). Нанотехнологии весьма эффективно используются при изготовлении тяжелого цементного бетона для улучшения его физико-механических свойств и долговечности. В данном направлении активно ведутся исследования в России, странах Евросоюза, а также в нашей стране в Белорусском национально-техническом университете [3]. Наномодифицированный тяжелый бетон характеризуется относительно невысоким приростом прочности (10–15 % по сравнению с обычными образцами), но обладает высокими показателями морозостойкости, трещиностойкости, пониженной величиной усадки и устойчивостью к воздействию химической коррозии. При введении в бетонную смесь углеродных нанотрубок цементный камень армируется на микроуровне, оптимизируется его структура, что в конечном итоге приводит к повышению долговечности бетона. Основной причиной недостаточного влияния наноматериалов на прочность модифицируемой цементной матрицы является неполная диспергация углеродных нанотрубок.

При синтезе они объединяются в агломераты, обладая при этом высокой поверхностной энергией. При этом наночастицы трудно распределяются на единичные наноструктуры в водной дисперсионной среде и требуют специальных технологий по их диспергации. Существует много работ в данном направлении, но практически всегда отмечается незначительное увеличение механической прочности модифицированной цементной матрицы [4].

В связи с этим актуальным является разработка новых подходов к эффективному использованию углеродных наноматериалов для модифицирования твердеющих вяжущих композиций. Данные по модифицированию углеродными наноматериалами структуры продуктов гидросиликатного твердения автоклавного ячеистого бетона в доступных литературных источниках отсутствуют. Тем не менее, родственность указанных вяжущих систем является предпосылкой к эффективному использованию углеродных нанотрубок для улучшения свойств данного материала за счет качественного изменения процессов кристаллизации.

В связи с переходом на Европейские нормы в области строительства одной из актуальных проблем в производстве ячеистого бетона является необходимость снижения его плотности при сохранении достаточной прочности. Производство ячеистого бетона с плотностью 200–350 кг/м³ вместо 400–500 кг/м³ обеспечит снижение на 20–30 % расхода цемента и извести, сокращение на 30–40% энергозатрат на помол сырья за счет снижения его удельного расхода, сохранность изделий при транспортировке и уменьшение нагрузки на фундамент при строительстве [5]. Главным препятствием в производстве и применении ячеистого бетона пониженной плотности является его недостаточная прочность. Таким образом, совершенствование технологии ячеистого бетона в этом направлении является важной задачей, решение которой обеспечит энерго- и ресурсосбережение в производстве данного вида материала, а также при его использовании в строительстве.

Основная часть

Нанотрубки представляют собой нитевидные наночастицы из атомов углерода или других элементов, содержащие протяженную внутреннюю полость. По химическому составу нанотрубки могут относиться к простым веществам, бинарным, тройным и более сложным соединениям, а также иметь слоистое строение из двух и более веществ. Наиболее распространенные и изученные углеродные нанотрубки образуются при сворачивании

графеновых плоскостей. Общий вид структуры данного материала представлен на рис. 1.

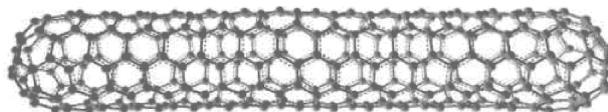


Рис. 1. Общий вид структуры углеродной нанотрубки

Углеродные нанотрубки могут состоять из двух отдельных поверхностей с различными физическими и химическими свойствами. Первая – боковая (цилиндрическая) часть трубки, вторая – закрытый торец, по форме напоминающий половину молекулы фуллерена. Различают однослойные, двухслойные и многослойные углеродные нанотрубки. Наименьший и наибольший диаметры однослойных углеродных нанотрубок составляют соответственно около 0,3 и 5 нм. Отличительной особенностью однослойных нанотрубок (рис. 2) является простота их строения, малое число дефектов и, как следствие, высокие механические и физико-технические характеристики. Вместе с тем следует отметить, что практическое применение этих наноструктур ограничивается электроникой и приборостроением, где требуется сравнительно небольшое их количество, так как цена чистых однослойных углеродных нанотрубок достигает 1000 \$/г.

Двухслойные нанотрубки могут соперничать с однослойными по ряду показателей, в частности по механическим свойствам. Они имеют большую термическую устойчивость, тепло- и электропроводность, чем однослойные углеродные нанотрубки. Вместе с тем, сложность синтеза и последующей очистки двухслойных нанотрубок определяет не многим меньшую стоимость продукта на рынке углеродных наноматериалов.

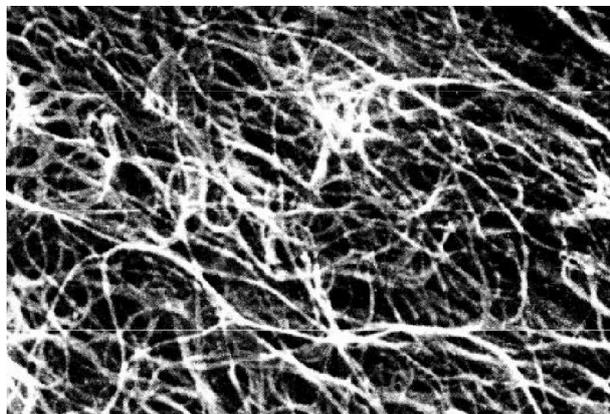


Рис. 2. Однослойные углеродные нанотрубки

Наиболее многочисленными по строению, морфологическим характеристикам и свойствам являются многослойные углеродные нанотрубки. Число слоев чаще всего составляет не больше 10, но в отдельных случаях достигает нескольких десятков. Некоторые варианты многослойных нанотрубок представлены на рис. 3, а, в [6].

В Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси накоплен значительный опыт в области синтеза углеродных нанотрубок. На базе института создана уникальная установка синтеза многослойных углеродных нанотрубок методом каталитического осаждения из газовой фазы в псевдооживленном слое. На рис. 4 представлена фотография данного материала, полученного в Институте тепло- и массообмена. Нанотрубки имеют длину от 2 мкм и более и диаметр 12–20 нм.

Стоимость углеродных нанотрубок зависит от степени очистки, поэтому может отличаться в сотни раз. Для строительных материалов чаще используют углеродные нанотрубки, полученные первичным синтезом без дорогостоящей операции очистки, стоимостью около 100 евро за 1 кг, что при их дозировке в пределах 0,001–0,015 % является экономически оправданным.

На основании вышеизложенного были проведены поисковые исследования по использованию углеродных нанотрубок для модифицирования

структуры ячеистого бетона автоклавного твердения. С учетом опыта модифицирования структуры тяжелого цементного бетона, углеродные нанотрубки вводились в ячеистобетонную смесь в виде суспензии, однако прочность ячеистого бетона осталась на прежнем уровне. В связи с этим была сформулирована гипотеза, объясняющая отсутствие прироста прочности ячеистого бетона и невысокий прирост прочности тяжелого цементного бетона. Ячеистобетонная смесь содержит значительную долю воды (водотвердое отношение составляет 0,4–0,6), что предопределяет присутствие нанотрубок в основном в поровой жидкости. Для эффективной работы углеродных нанотрубок в качестве центров направленной кристаллизации при гидросиликатном твердении необходимо обеспечить присутствие нанотрубок не в порах, а непосредственно в области взаимодействия кварца и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Известен эффект механоактивации при совместном помоле извести и песка с получением известково-песчаного вяжущего, в том числе и за счет проникновения частиц извести в микро- и макродефекты частиц кварца, образующихся при их измельчении. В связи с этим были изучены несколько вариантов ввода углеродных нанотрубок в ячеистобетонную смесь: при сухом и мокром помолу песка и при помолу известково-песчаного вяжущего. Предположительно измельчение данных материалов в мельнице могло способствовать проникновению нанотрубок в микро- и макротрещины зерен кварца и обеспечить образование центров направленной кристаллизации гидросиликатов кальция различной основности непосредственно в области формирования цементирующего вещества.

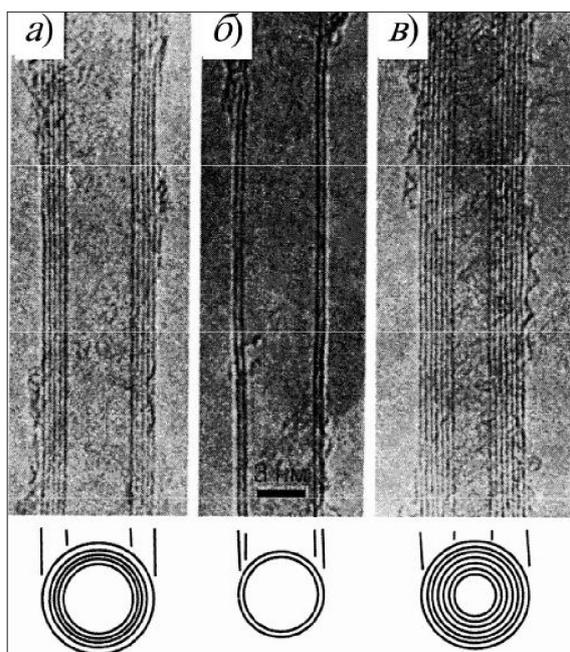


Рис. 3. Нанотрубки из пяти (а), двух (б) и семи (в) графеновых слоев

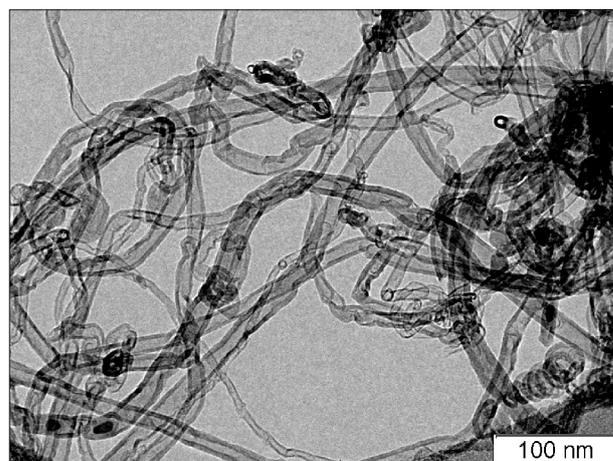


Рис. 4. Углеродные нанотрубки, полученные в ИТМО НАНБ

Ячеистобетонная смесь была рассчитана на плотность бетона 300 кг/м^3 и содержала 16,9 % портландцемента М500 Д0 (ОАО «Красносельскстройматериалы»), 49,8 % песчаного шлама в пересчете на сухой кварцевый песок, 33,3 % известково-песчаного вяжущего с активностью 40 % при водотвердом отношении, равном 0,48. Дозировка углеродных нанотрубок была выбрана на основании результатов собственных поисковых исследований и составила 0,01% от массы сухих компонентов ячеистобетонной смеси. Помол компонентов ячеистобетонной смеси осуществлялся в лабораторной вибромельнице при одинаковой массе измельчаемых проб. Запаривание образцов проводилось в лабораторном автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа и времени выдержки при рабочем давлении 6 часов.

На рис. 5 представлены зависимости коэффициента конструктивного качества (ККК)¹ бетона

от времени помола сырья при введении углеродных нанотрубок (УНТ) с сухим песком, песчаным шламом и известково-песчаным вяжущим.

Анализ полученных зависимостей показал, что наиболее эффективным является ввод углеродных нанотрубок в состав известково-песчаного вяжущего при совместном помоле кварцевого песка и извести. Коэффициент конструктивного качества наномодифицированного ячеистого бетона по сравнению с контрольным образцом увеличился в 1,5–1,9 раза. В то же время введение углеродных нанотрубок в состав песка при его помоле по сухому и мокрому способам является неэффективным либо приводит к незначительному увеличению прочности.

Предварительные результаты исследования ячеистого бетона с помощью электронной микроскопии (рис. 6) показали, что микроструктура межпоровых перегородок контрольного образца характеризуется наличием длинных

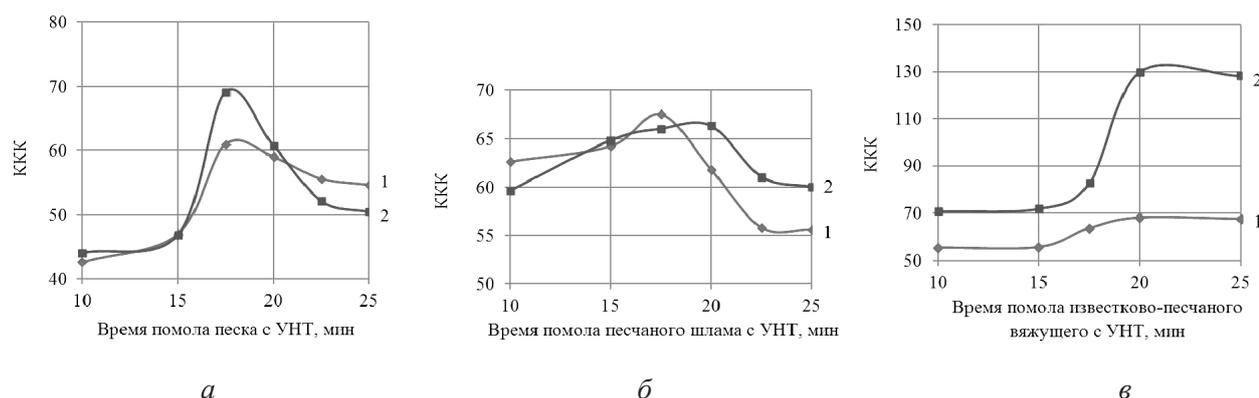


Рис. 5. Зависимости ККК ячеистого бетона от времени помола сырья с УНТ: а — с песком; б — с песчаным шламом; в — с известково-песчаным вяжущим. 1 — контрольный образец; 2 — наномодифицированный образец

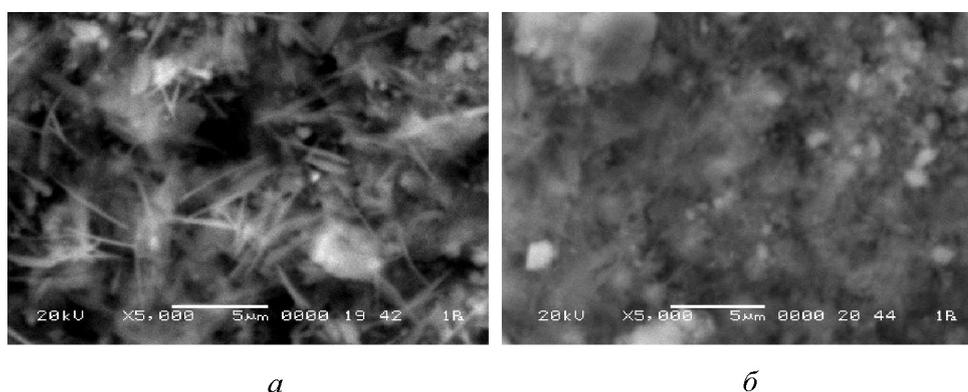


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона при увеличении $\times 5000$: а — контрольный образец; б — наномодифицированный образец

¹Коэффициент конструктивного качества (ККК) – это отношение предела прочности при сжатии к квадрату средней плотности материала [7].

волокнистых кристаллов и высокой пористостью. Наномодифицированные межпоровые перегородки представлены более плотной микроструктурой, в которой невозможно идентифицировать кристаллы при увеличении $\times 5000$. По-видимому, это вызвано образованием более мелких кристаллов за счет изменения механизма формирования структуры цементирующего вещества в присутствии наноразмерных центров направленной кристаллизации.

Таким образом, можно предположить, что увеличение прочностных характеристик обеспечивается за счет направленной кристаллизации гидросиликатов кальция в присутствии углеродных нанотрубок, выполняющих функцию центров кристаллизации, что способствует формированию плотной мелкокристаллической структуры цементирующего вещества межпоровых перегородок. При этом эффект механоактивации известково-песчаного вяжущего при помолу усиливается за счет проникновения нанотрубок вместе с известью в микро- и макродефекты частиц кварца, что позволяет более полно задействовать потенциал углеродных нанотрубок как кристаллической затравки.

Список использованных источников

1. Гиритель, Г.Б. Перспективы применения наноструктурированного бетона в строительстве / Г.Б. Гиритель, С.В. Глазкова // Бетон и железобетон. — 2011. — № 6. — С. 40–44.
2. Нанотехнология [электронный ресурс] / Доля наноматериалов в строительстве. — Режим доступа: <http://nano-technology.ru>. — Дата доступа: 7.08.2012.
3. Батыновский, Э.И. Особенности технологии высокопрочного бетона на отечественных материалах, включая наноуглеродные добавки / Э.И. Батыновский, В.Д. Якимович // Проблемы современного бетона и железобетона. Т.2, Технология бетона. — Минск: Минсктиппроект, 2011. — С. 53–68.
4. Яковлев, Г.И. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками / Г.И. Яковлев // Строительные материалы. — 2011. — № 2. — С.47–51.
5. Соколовский, Л.В. Энергосбережение в строительстве / Л.В. Соколовский. — Минск: Стринко, 2000. — 46 с.
6. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. — М.: Машиностроение, 2008. — 320 с.
7. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор. — М.: Мир, 1996. — 560 с.

Заключение

В результате введения в состав ячеистобетонной смеси углеродных нанотрубок с известково-песчаным вяжущим при его помолу за счет увеличения эффекта механоактивации, получены образцы теплоизоляционного бетона с повышенной прочностью.

Проведенные исследования позволили установить положительное влияние углеродных нанотрубок на процесс формирования структуры продуктов гидросиликатного твердения, что позволяет получить автоклавный ячеистый бетон нового качества.

Дозировка углеродных нанотрубок 0,01% от массы сухих компонентов ячеистобетонной смеси, рассчитанной на плотность 300 кг/м^3 , приведет к увеличению себестоимости примерно на 3 евро по сравнению с обычным материалом с такой же плотностью. Однако получение высокопрочного теплоизоляционного бетона позволит ему быть конкурентоспособным на рынке строительных материалов, в том числе и за счет увеличения экспортного потенциала. Кроме того экономический эффект будет достигнут за счет возможности использования бетона пониженной плотности вместо массово выпускаемого в настоящее время с плотностью $400\text{--}500 \text{ кг/м}^3$.