Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова Московский государственный строительный университет

Возможности модификации структуры и свойств строительных материалов дисперсиями углеродных многослойных нанотрубок

<u>Яковлев Г.И.,</u> Бурьянов А.Ф., Первушин Г.Н., Харченко И.Я., Пудов И.А., Гордина А.Ф.

Carbon nanotubes - History



Углеродные нанотрубки, обнаруженные в 1952 году Радушкевичем Л.В. и Лукьяновичем В.М. (Институт физической химии и электрохимии РАН)

Основные свойства УНТ описаны Sumio Iijima в 1991 году в качестве побочного продукта синтеза фуллерена Многослойные углеродные нанотрубки Graphistrength™ корпорации «Arkema», используемые для модификации цементных бетонов



Многослойные углеродные нанотрубки состоят из 10 – 15 слоев трубок с внешним диаметром 10 – 15 нм, длиной 1 – 15 мкм и средней плотностью 50–150 кг/м³ Управление процессами кристаллизации строительных композитов

Введение углеродных наносистем в состав вяжущей цементной матрицы приводит к ее структурированию с формированием кристаллогидратных новообразований повышенной плотности и прочности. Основная задача при работе с многослойными углеродными нанотрубками – дезинтеграция пучков и крупных агломератов, возникающих при синтезе нанотрубок и обеспечение их стабильности в водной суспензии и устойчивости суспензий нанотрубок

Распределение углеродных нанотрубок в водной дисперсии ⁶



The results of the dispersion of carbon nanotubes «Masterbatch CW2-45»: (a) - specific laser analyzer Horyba Analyzer LA-950 (after 4 days of storage the average particle diameter is 1198 nm);

(b) - the distribution of particles in the dispersion of carbon nanotubes on a particular laser analyzer CILAS 1090 Liquid (after 7 days of storage)

Микроструктура дисперсии МУНТ



Изображение: (а) – позитив, (б) - негатив

Схема структурирования цементной марицы в присутствии углеродных нанотрубок



1- цементный клинкер, 2 – углеродные нанотрубки, 3 - новообразования на основе CSH, 4 – структурированный слой по поверхности цементных частиц

Микроструктура цементной матрицы в мелкозернистом бетоне



а) б) (а) – контрольного образца, (б) - модифицированного углеродными нанотрубками GraphistrengthTM по поверхности кварцевого песка

Введение углеродных нанотрубок приводит к структурированию гидросиликатов кальция в цементном камне с формированием плотной структуры новообразований по поверхности заполнителей и частиц цемента

Микроанализ структурированного слоя гидросиликатов кальция



а)
б)
в)
(а) – на внешней оболочке структурированного слоя цементной матрицы,
(б) – внутри оболочки, (в) – на границе между заполнителем и цементной матрицей

Изменение основности гидросиликатов кальция на поверхности твердой фазы составляющих цементного бетона связано с состоянием жидкой фазы, свойства которой зависят от концентрации введенных углеродных нанотрубок

Рентгенофазовый анализ модифицированной цементной матрицы



Образцы с нанотрубками показали большее относительное содержание гидроксида кальция (dα, Å = 4, 91; 2,63) и пониженное содержание в цементном камне алита (dα, Å = 2,78; 2, 74), что позволяет говорить о ускорении гидратации минералов портландцемента.

Дифференциально-термический анализ цементной матрицы



Спектры дифференциально-термического анализа цементной матрицы: (а) – в контрольных образцах бетона, (б) – в цементном бетоне, модифицированном углеродными нанотрубками

Отмечается существенный сдвиг эндоэффектов в области более низких температур при модификации цементного камня углеродными нанотрубками, что связано с повышением основности гидросиликатов кальция, образующихся в условиях влияния на них дисперсий многослойных углеродных нанотрубок.

ИК-спектральный анализ цементной матрицы



ИК-спектры цементной матрицы:

(а) – в контрольных образцах бетона (синий спектр), (б) – в цементном бетоне, модифицированном углеродными нанотрубками (черный спектр) ИК-спектральный анализ цементного камня выявил повышение интенсивности и ширины линий поглощения в области частот 1082, 1003, 799 и 778 см-1, соответствующих группировке –Si–O–Si– в составе гидросиликатов кальция, что позволяет интерпретировать эти изменения, как увеличение объема новообразований, формирующихся вследствие ускорения гидратации минералов портландцемента.

Морфология новообразований в межфазных слоях цементного бетона



 а)
б)
(а) – рыхлая цементная матрица без углеродных нанотрубок,
(б) – структурированная пленочная фаза на поверхности заполнителя при модификации углеродными нанотрубками

Структурирование цементной матрицы сопровождается формированием каркаса из новообразований повышенной плотности, предопределяющего улучшение физикотехнических свойств цементного бетона Армирование углеродными нанотрубками усадочных трещин в цементной матрице



Усадочная трещина в цементной матрице (а), зарастающая трещина в структуре цементной матрицы, модифицированной углеродными нанотрубками (б, в), фрагмент трещины с нанотрубками, покрытыми гидросиликатами кальция (г) Модификация цементного бетона углеродными нанотрубками повышает трещиностойкость бетона за счет армирования цементной матрицы нанотрубками, ускоряет «самозалечивание» трещин стимуляцией кристаллизации гидросиликатов кальция по поверхности углеродных нанотрубок

Калориметрия цементной матрицы модифицированной углеродными нанотрубками



Влияние углеродных нанотрубок на скорость тепловыделения (а) и общее тепловыделение (б) при гидратации цемента

При исследовании кинетики гидратации цемента в присутствии многослойных углеродных нанотрубок было установлено, что введение многослойных углеродных нанотрубок вызывает повышение скорости протекания гидратационных процессов, выражающееся в увеличении скорости тепловыделения в твердеющей цементной пасте. Этот эффект крайне важен для низких температур в дорожном строительстве, которые предопределяют максимально быстрый рост прочности бетона для исключения преждевременного промерзания бетонных конструкций до набора ими проектной прочности

Повышение морозостойкости цементных бетонов



Микроструктура плотного цементного бетона после испытания на морозостойкость: (a) контрольный образец с показателем морозостойкости F200, (б) – опытный образец бетона с добавлением углеродных нанотрубок (морозостойкость F300)

Плотная структура цементного камня предопределяет понижение его водопоглощения и, соответственно, снижает деформации бетона при кристаллизации воды при воздействии на бетон низких температур. Анализ морозостойкости цементного бетона показал повышение показателя морозостойкости с F200 для контрольных образцов до F300 для опытных

образцов бетона, модифицированного дисперсией многослойных углеродных нанотрубок.

Физико-механические характеристики модифицированного цементного бетона



Проведенные испытания опытной партии железобетонных опор для линий электропередач, выпущенных из бетона модифицированного нанотрубками, показали:

- повышение морозостойкости с марки F150 до марки F400,

повышение прочности на 46 %,

- повышение водонепроницаемости с W 6 до W 14 и трещиностойкости.

Улучшение структуры цементных бетонов, модифицированных дисперсией углеродных нанотрубок дополняется экономической эффективностью применения многослойных углеродных нанотрубок при производстве цементных бетонов. Так расход углеродных нанотрубок на 1 м³ бетона в зависимости от марки составляет 18 - 25 г, что соответствует удорожанию стоимости бетона на 80 -120 рублей за 1 м³.

При этом повышается прочность модифицированого бетона 30-40 %, морозостойкость изделий до марки F400, водонепроницаемость W14 и более.

Микроструктура силикатного газобетона автоклавного твердения при 50-кратном увеличении



a)



• – без дисперсии многослойных углеродных нанотрубок,

(б) – после модификации дисперсией многослойных углеродных нанотрубок

Физико-механические показатели модифицированного газобетона

	Плотность в сухом состоянии, кг/м ³		Прочность на сжатие в сухом состоянии, МПа		Коэффициент теплопроводности, Вт/м°С	
Наименование изделия	Изделие с нанотрубками	На филиале «ЗЯБ № 822»	Изделие с нанотруб- ками	На филиале «3ЯБ № 822»	Изделие с нанотруб- ками	На филиале «ЗЯБ № 822»
Блок D500 13.06.2012 г.	562	557	3,7	3,4	0,1114	0,1148
Панель домостроения Н 32.14-8т	562	557	4,0	3,6	0,1143	0,124
Панель домостроения Н 26.14т	543	543	3,6	3,3	0,1003	0,107

увеличении 10000-крат

a) – общий вид межпоровой перегородки при 1000-кратном увеличении, (б) – фрагмент микроструктуры со спутано-волокнистыми новообразованиями при



Микроструктура газобетона модифицированного дисперсией многослойных углеродных нанотрубок

Микроструктура газобетона модифицированного <u>дисперсией многослойных углеродных нанотрубок</u>





()

– фрагмент микроструктуры в межпоровой перегородке,
(б) – углеродная нанотрубка покрытая слоем гидросиликатов кальция

Микроанализ поверхности кристаллов в структуре межпоровой перегородки газобетона при модификации 0,006 % углеродных нанотрубок



(а) – на поверхности поры, (б) – в межпоровой перегородке

Микроструктура кристаллов двуводного гипса



(а) – разрушение кристалла гипса вследствие удаления водных прослоек,
(б) – межслоевая эрозия пластинчатого гипса

Распределение частиц микрокремнезема в водной дисперсии



(в) – микроструктура частиц микрокремнезёма

(б) – без предварительной обработки ультразвуком,

Микроструктра гипсовой матрицы с микрокремнезёмом и портландцементом



õ)

()

a)

Микроструктура гипсовой матрицы:

(а) - с добавлением портландцемента без предварительной диспергации микрокремнезёма;

гидросиликаты кальция на поверхности кристаллов двуводного гипса: (б) – при 5000кратном увеличении, (в) – при 7000-кратном увеличении

Микроструктура гипсовой матрицы с добавками



a)

ð)

B)

Микроструктура гипсовой матрицы: (а) - без добавок; (б) - с цементом и микрокремнеземом; (в) - модифицированной микрокремнеземом в сочетании с портландцементом и углеродными наноструктурами в содержании 0,006%

Механические показатели гипсоцементной композиции



Зависимость прочности образцов гипсоцементных композиций от содержания микрокремнезема в возрасте 14 суток при модификации 0,006 % МУНТ (содержание портландцемента в количестве 10 % от массы гипсового вяжущего)

Коэффициент размягчения гипсоцементнопуццолановых образцов

N⁰	Содержание микрокрем- незёма *, %	Коэффициент размягчения	N⁰	Содержание микрокремне- зёма **, %	Коэффициент размягчения
1	0	0,4	1	0	0,61
2	15	0,5	2	15	0,75
3	20	0,6	3	20	0,83
4	25	0,6	4	25	0,85

* с добавлением портландцемента – 10 % от массы гипсового вяжущего ** с добавлением многослойных углеродных нанотрубок в количестве 0,006% и портландцемента – 10% от массы гипсового вяжущего

Микроструктура гипсовой матрицы



(a) – без добавления модифицирующей добавки;
(б) – с добавлением модифицирующей добавки на основе дисперсии многослойных углеродных нанотрубок и металлургической колошниковой пыли

Механические показатели гипсовой композиционной

матрицы



Содержание углеродных нанотрубок в %

Прочность гипсовой матрицы при содержании колошниковой пыли 0,4% от массы гипсового вяжущего в зависимости от содержания многослойных углеродных нанотрубок

Поглощение электромагнитного излучения силикатным покрытием, модифицированным дисперсией углеродных многослойных углеродных

нанотрубок



Блок схема измерительной установки:

ВУП - выпрямитель универсальный полупроводниковый;

УНЧ – усилитель низкой частоты;

1 - генератор СВЧ, выполненный на клистроне типа К-19 и радиолампе 6Н7С.;

- 2 передающая рупорная антенна;
- 3 приемная рупорная антенна;
- 4 детекторная секция с кремневым диодом типа ДК-
- С7М; 5 экранированный жильный шнур;
- 6 громкоговоритель; 7 образец покрытия





Зависимость поглощения электромагнитного излучения от содержания наноструктур

Микроструктура цементно-силикатной композиции, модифицированной углеродными нанотрубками



(a) – микроструктура скола покрытия; (б) – определение размера многослойных углеродных нанотрубок в сколе покрытия

Керамические материалы, модифицированные углеродными нанотрубками



Введение дисперсии многослойных углеродных нанотрубок в количестве 0,005 % от массы глины повышает прочность сырца с 4,6 до 8,6 кг/см2, а прочность керамического черепка повышается в 2,4 раза

Кривые ДТА углеродных нанотрубок в окислительной среде



Рис. 12. Дифференциально-термический анализ шихты: (а) – без модифицирующих добавок, (б) – с добавлением многослойных углеродных нанотрубок

Рентгеновская компьютерная микротомография



а)
б)
Контрольный образец после обжига (а),
образец, модифицированный 0,001 % МУНТ (б)

Модифицированный образец обладает более плотной структурой по сравнению с контрольным. Трещины, присутствующие в нем, являются трещинами усадки, возникающими вследствие неоднородности перемешивания керамической массы.

Микроструктура строительной керамики, модифицированой многослойными УНТ



Микроструктура обожженной керамики при 1000кратном увеличении: (а) – без добавления УНТ, (б) – с добавлением дисперсии многослойных углеродных нанотрубок (0,005 % УНТ от массы глины) Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова

Кафедра «Геотехника и строительные материалы»

Яковлев Григорий Иванович Заведующий кафедрой, д.т.н., профессор, лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники

E-mail: <u>gyakov@istu.ru</u> Тел: (3412)59-33-07. Моб.:89128566688