

УДК 666.972.16

Хузин А.Ф. – кандидат технических наук, ассистент

E-mail: airat-khuzin2010@yandex.ru

Рахимов Р.З. – доктор технических наук, профессор

E-mail: rahimov@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Влияние многослойных углеродных нанотрубок на пористость цементного камня

Аннотация

Целью работы являлось исследование влияния многослойных углеродных нанотрубок (далее МУНТ) в составе комплексной добавки на пористость цементного камня в ранние сроки набора прочности. С применением методов электронной томографии, микроскопии и программного комплекса структура установлено, что по сравнению с контрольным составом при модификации происходит перераспределение размерности пор: число нано (<100 нм) и микропор (100-500 нм) увеличивается соответственно в 1,21 и 1,31 раза; одновременно число мезо (500-1000 нм) и макропор (>1000 нм) уменьшается в 1,51 и 5,25 раза.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, комплексные добавки, цементный камень, пустотность, томография.

Введение

Свойства такого анизотропного материала как бетона по большей части зависит от механизма и степени гидратации цемента, от вида и характера взаимодействия применяемых компонентов [1]. В зависимости от состава и режимов приготовления композиты на основе цемента могут иметь высокие показатели по прочности при сжатии, однако при этом иметь сравнительно низкие прочностные показатели при изгибе и растяжении. Данное различие в характеристиках по большей части связано с пористостью бетона. Обычный бетон, приготовленный из смеси крупного заполнителя, песка, портландцемента или других минеральных вяжущих и воды, имеет случайный характер упаковки составляющих материалов, что приводит к образованию гетерогенной микроструктуры [2].

Цементное тесто, являющееся связующим веществом в бетоне, как правило, имеет пористую структуру, которая включает поры различных размеров [3]. Микроскопические поры и мезопоры в основном присутствуют в гелевой фазе цементного теста. Остальная часть состоит из макропор, которые являются источником макротрещин. Поры различных размеров в различной степени влияют на характеристики цементного композита. К примеру, естественная усадка главным образом происходит из-за потери воды из мезопор, но так же зависит от размера макропор, влияющих на то, насколько вода будет уходить из мезопор [3]. Таким образом, микроскопические поры и микротрещины выступают в качестве транзитных линий для водяных паров, газов и ионов различных веществ (к примеру, хлориды).

Последнее десятилетие вырос интерес к работам, связанным с применением в строительном материаловедении наночастиц, характерный размер которых не превышает 100 нм. Работы целого ряда ученых посвящены изучению влияния углеродных наноразмерных частиц на структурообразование цементных композитов [4-7]. В работе [7] указано, что введенные в состав цементного композита МУНТ проявляют армирующий эффект, являясь своего рода центрами кристаллизации новообразований, что в свою очередь способствует получению более плотной структуры. При этом методом наноиндентирования установлено снижение доли пор с диаметром меньше 20 нм, что способствует снижению усадочных напряжений на 30-40 %.

В работе [8] установлено, что введение МУНТ в пределах 0,006 % при производстве автоклавного пенобетона ускоряет процессы гидратации известково-

кремнеземистых смесей. При этом отмечается отсутствие протекажания влаги через поры и однородность пор по размерам, что положительно влияет как на прочность, так и на теплопроводность газобетона. Так же отмечается повышение количества кристаллических новообразований в стенках пор, приводящих к уплотнению матрицы в газобетоне.

В настоящей работе приведены результаты исследований влияния добавок МУНТ в портландцемент на структуру пор цементного камня.

Материалы и методы исследования

При проведении экспериментальных исследований применялись следующие материалы:

Вязущее – бездобавочный портландцемент Вольского завода марки Цем I 42,5 Н. Комплексная добавка состояла из следующих компонентов: Пластифицирующая добавка – суперпластификатор СП-1, является смесью натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот. Так же данная добавка являлась одним из средств равномерного распределения МУНТ, дозировка которых составляет порядка 0,001 масс. % от расхода цемента.

Наноразмерные частицы – продукт «Graphistrength», которые производятся на установке предприятия «Arkema» и представляющие собой многослойные углеродные нанотрубки.

Диспергация компонентов добавки осуществлялась в жидкой среде нейтральной к компонентам добавки. Характеристики растворителя соответствуют ГОСТ 9805-84 «Изопропиловый спирт. Технические условия».

Введение многослойных углеродных нанотрубок в цементную смесь осуществлялась по технологии предварительного получения многокомпонентной добавки путем ультразвуковой диспергации в нейтральной по отношению к составляющим добавки среде носителя.

Поровая структура исследуемых образцов цементного камня проводилась оптическими методами (электронная микроскопия и рентгеновская компьютерная томография). Электронная микроскопия образцов осуществлена на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Merlin компании CARL ZEISS. Для проведения количественного анализа использовался набор эталонов, установленных в программу Aztec. Анализ полученных изображений проводился с применением программного комплекса «Структура» [9].

Исследования с помощью рентгеновской компьютерной томографии представляют собой изучение внутренней структуры объекта неразрушающим способом, основанным на измерении ослабления рентгеновских лучей различными участками объекта, различающимися плотностью, составом и толщиной. В качестве оборудования применялась система промышленной рентгеновской томографии Phoenix, оснащённая двумя рентгеновскими трубками: микрофокусной с максимальным ускоряющим напряжением 240kV/мощностью 320W и нанофокусной с максимальным ускоряющим напряжением 180kV/мощностью 15W. Для первичной обработки данных и создания объёмной (воксельной) модели образца на базе рентгеновских снимков (проекций) используется программное обеспечение `datos|x reconstruction`. Для вывода и анализа данных по элементам объёмного изображения используется программа VG Studio MAX 2.1 и Avizo Fire 7.1.

Определение истинной плотности цементного камня проводилось с помощью объёмомера Ле-Шателье по ГОСТ 8735-88.

Результаты исследования

Для определения пористости цементного камня предварительно были определены значения истинной и средней плотности образцов цементного камня, степени их водопоглощения по массе и объёму.

С целью проведения исследования образцы цементного камня измельчались до порошкообразного состояния со средним размером частиц менее 100 мкм. Для исследования структуры были подготовлены образцы следующих составов, представленных в табл. 1.

Таблица 1

Влияние МУНТ на пористость цементного камня

Состав	1	2 (контрольный состав)	3 (модифицированный состав)
СП-1, % от массы цемента	-	1	1
МУНТ, % от массы цемента	-	-	0,0005
Водоцементное отношение	0,26	0,203	0,198
Показатели			
Истинная плотность образцов, г/см ³	2,666	2,603	2,626
Средняя плотность образцов, г/см ³	2,171	2,276	2,318
Объем открытых капиллярных пор, %	11,87	6,14	5,91
Водопоглощение цементного камня по массе, %	5,663	2,739	2,580
Полный объем пор образцов, %	21,38	14,32	13,41
Объем воздушных условно-замкнутых пор, %	9,51	8,18	7,5

Примечание: состав 1 – свойства цементного камня немодифицированного портландцемента; состав 2 – свойства цементного камня, модифицированного добавкой СП-1; состав 3 – свойства цементного камня, на основе портландцемента с добавками СП-1 и МУНТ.

Анализ данных представленных в табл. 2 показывает, что модификация цементного камня нанотрубками в количестве приводит к снижению содержания открытых капиллярных и воздушных условно-замкнутых пор примерно на 10-20 %.

Исследования пористости цементного камня с помощью компьютерной лазерной микротомографии для образцов контрольного состава и модифицированного 0,0005 % многослойных углеродных нанотроек «Graphistrength» позволило установить точное количество пор и их распределение по размерам (табл. 2), а так же получить объемные изображения (рис. 1-2) образцов цементного камня контрольного и модифицированного составов с визуализацией поровой структуры.

Таблица 2

Распределение пор по размерам

Размер пор, мкм	Количество пор, шт.	
	Контрольный состав	Состав, модифицированный 0,0005 % МУНТ
1000-2000	19	1
500-1000	231	593
100-500	131481	318546

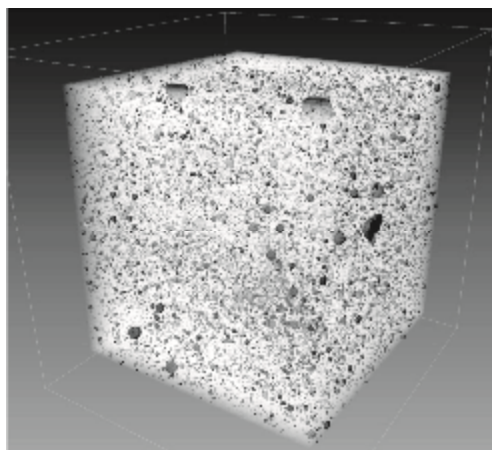


Рис. 1. Томографический снимок поровой структуры образца цементного камня контрольного состава

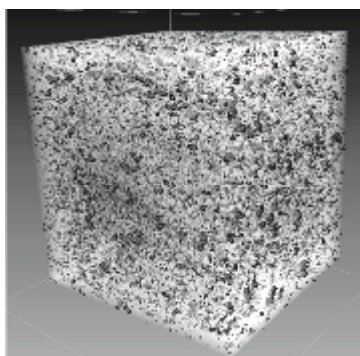


Рис. 2. Томографический снимок поровой структуры образца модифицированного состава

Анализ табл. 2 и рис. 1-2 показывает, что модификация цементного камня многослойными углеродными нанотрубками в количестве 0,0005 % от расхода цемента приводит к более равномерному распределению пор по размеру за счет перехода крупных пор в более мелкие поры, размер которых не превышает 500 микрон. К примеру, количество мелких пор в образце, модифицированном МУНТ до 3 раз больше, чем в образце контрольного состава. Количество крупных пор уменьшается на порядок по сравнению с образцом немодифицированного состава. Как видно из полученных данных, методом лазерной томографии возможно зафиксировать лишь поры, размер которых превышает 100 мкм.

С целью более глубокого и детального анализа посредством сканирующего электронного микроскопа исследовали образцы цементного камня суточного возраста. Анализ проводился при увеличении от 100 раз до 20000 раз.

На макроуровне исследования поверхности образцов проводились при увеличении в 100 раз. При данном увеличении возможно распознать и замерить капиллярные поры, определить дифференциальную макропористость, а так же определить общее взаиморасположение крупных составляющих структуры цементного камня.

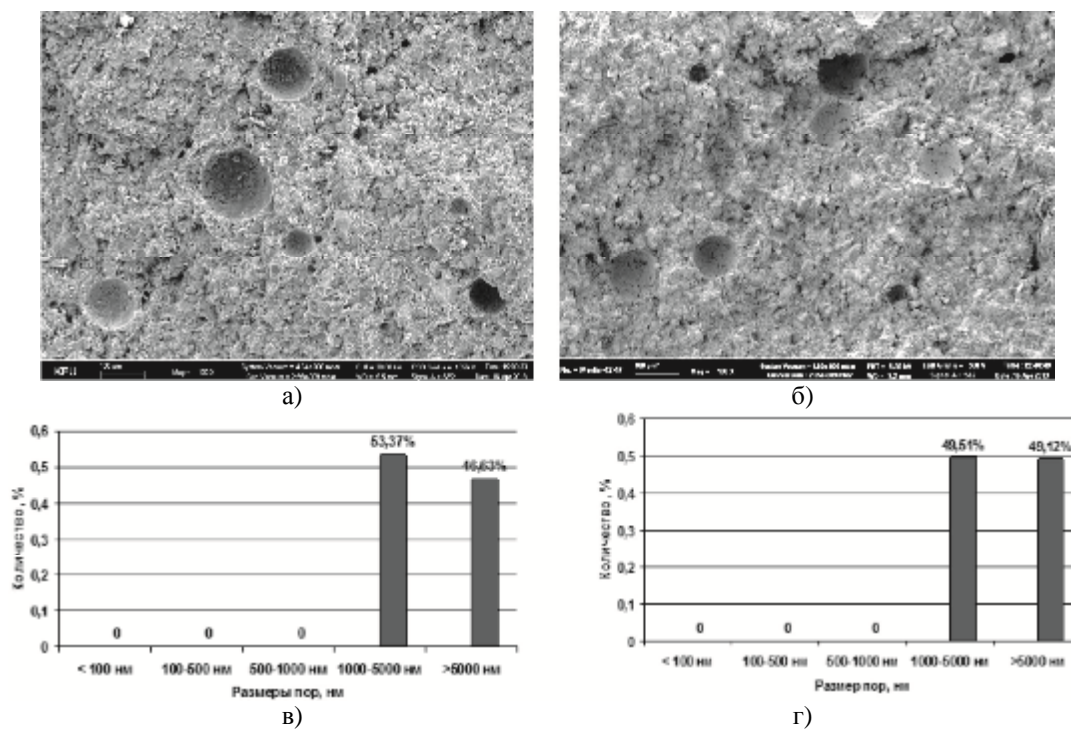


Рис. 3. Макроструктура образцов цементного камня при увеличении x100:
 а) изображение структуры образца контрольного состава;
 б) изображение структуры образца модифицированного состава;
 в) диаграмма количества пор в образце контрольного состава;
 г) диаграмма количества пор в образце модифицированного состава

Анализ данных, представленных на рис. 3, показал отсутствие каких либо существенных различий макроструктур исследуемых образцов. Так же отсутствует резкое различие в показателях дифференциальной пористости.

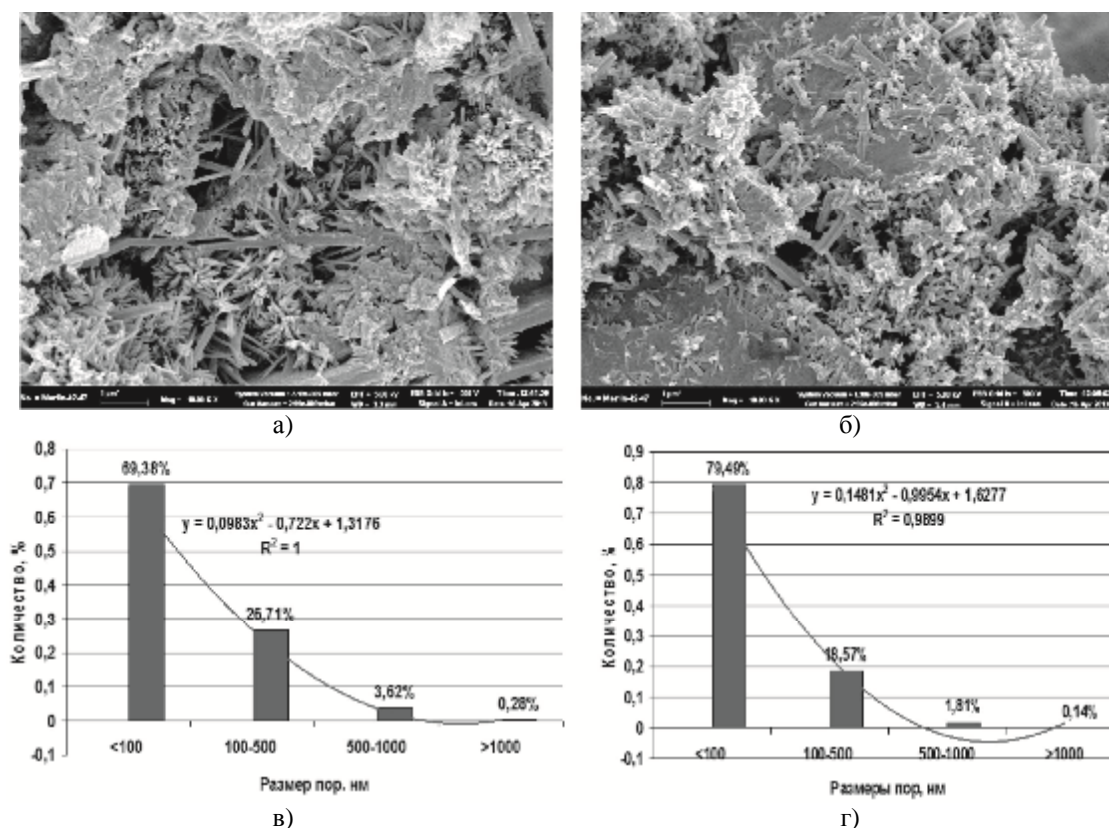


Рис. 4. Микроструктура образцов цементного камня при увеличении $\times 10000$:
а), б) снимки структуры образцов контрольного модифицированного составов соответственно;
в), г) дифференциальная пористость образцов контрольного и модифицированного составов соответственно

Анализ снимков структуры цементного камня при увеличении $\times 5000-10000$ позволило выявить новообразования на поверхности зерен и в межзерновом пространстве, определить дифференциальную микропористость.

Полученные результаты (рис. 4) свидетельствуют о том, что введение МУНТ в состав цементной смеси приводит к образованию более плотной структуры за счет снижения доли крупных пор с одновременным увеличением количества микро- и нанопор. Увеличение плотности цементного камня является предпосылкой к получению цементных композитов с более высокими показателями водонепроницаемости и, как следствие, по морозостойкости. Анализ диаграмм (рис. 4в, г) показывает, что введение углеродных нанотрубок приводит к увеличению количества нанопор (размер <100 нм) на 15 % по сравнению с цементным камнем контрольного образца. При этом доля более крупных пор уменьшается на 80-90 %.

Исследования на наноуровне ($\times 20000-50000$) позволило установить вид и морфологию гидратных новообразований, дифференциальную пористость геля.

Анализ поровой структуры при увеличении в 20000 раз показал, что образец модифицированного состава имеет на 8 % больше нанопор. Доля более крупных мезопор при этом снижается в 6-7 раз, а макропоры практически не фиксируются.

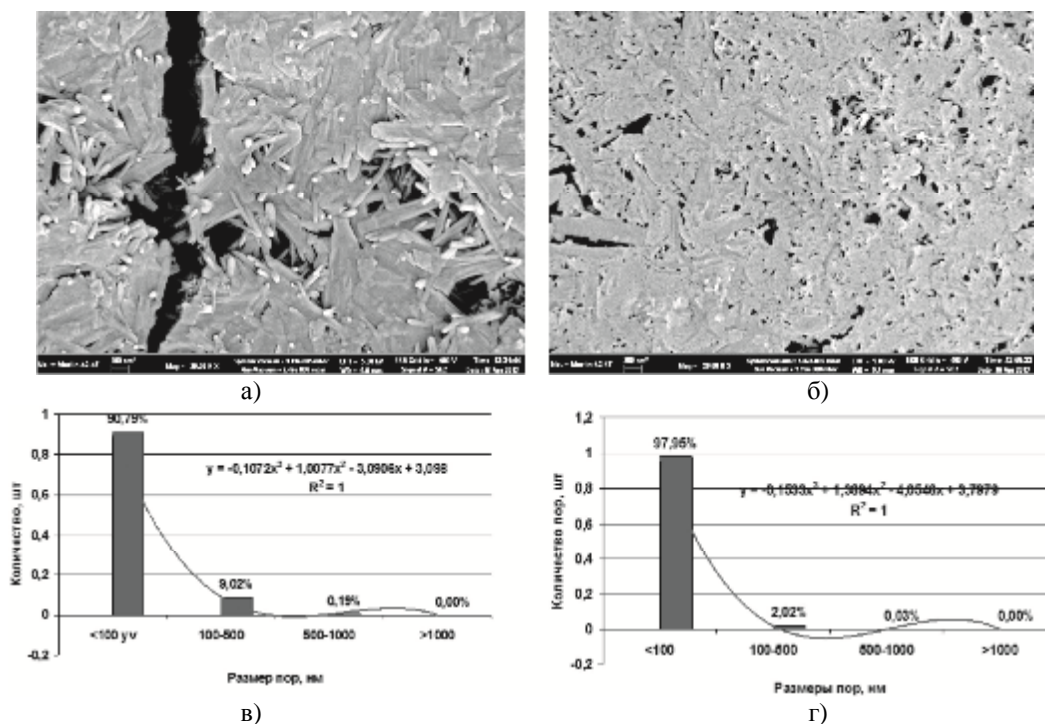


Рис. 5. Наноструктура цементного камня при увеличении $\times 20000$:
 а), б) поровая структура образцов контрольного и модифицированного составов соответственно;
 в), г) диаграмма распределения пор по размерам в образцах контрольного
 и модифицированного составов соответственно

Заклучение

Анализ поровой структуры цементного камня различными методами позволило установить, что модификация цементного камня МУНТ приводит к перераспределению количества пор в сторону уменьшения их размера. Уменьшение количества крупных пор с одновременным увеличением количества микро- и наноразмерных пор способствуют получению более плотной структуры цементного камня и как следствие приводит к повышению прочностных характеристик цементных композитов, их степени водонепроницаемости и морозостойкости, а так же устойчивости к агрессивным средам.

Список библиографических ссылок

1. Баженов Ю.М. Технология бетона. – М.: Высшая школа, 1987. – 415 с.
2. Пономарев А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // Инженерно-строительный журнал. – 2009, № 6 (8). – С. 25-33.
3. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids // Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, 1921, № 221. – P. 163-198.
4. 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. – P. 1239-1245.
5. Makar J.M., Chan G.W. Growth of cement hydration products on single walled carbon nanotubes // J. Am. Ceram. Soc., 2009, № 92. – P. 1303-1310.
6. Konsta-Gdoutos M.S. et al. Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites // Cement and Concrete Composites, 2010, № 32. – P. 110-115.
7. Manzur T., Yazdani N. Strength enhancement of cement mortar with carbon nanotubes // Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2010, № 2142. – P. 102-108.

8. Перфилов В.А., Алаторцева У.В., Тюрин А.А. Фибробетон ускоренного твердения // Известия вузов. Строительство, 2009, № 1. – С. 48-51.
9. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 20046611087 «Структура» / Габидуллин М.Г. опублик. 29.04.2004 г.

Khuzin A.F. – candidate of technical sciences, assistant

E-mail: airat-khuzin2010@yandex.ru

Rahimov R.Z. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: rahimov@kgasu.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

The effect of multiwalled carbon nanotubes on the porosity of the cement stone

Resume

Depending on the composition and preparation technology of cement composites can have high strength in compression and, at the same time, the relatively low strength values in bending and tension. This difference in performance for the most part, due to the porosity of the concrete. The cement paste, which is the binder in concrete, generally has a porous structure that includes macro-, micro- and mesopore.

The past decade has increased interest in the works associated with the use of construction materials of the particles, the characteristic size of which does not exceed 100 nm. The study of the structure of cement stone shows the manifestation of particles of MWCNT reinforcing effect. Pore structure of samples of cement stone were carried out by optical methods (electron microscopy and x-ray) computed tomography.

The study of the structure of cement stone with different magnification has allowed to establish that the modification of cement stone with multilayer carbon nano tubes leads to a redistribution of the number of pores to decrease their size. The decrease in the proportion of large pores with a simultaneous increase in the number of micro- and nano-pores contribute to the more dense structure of cement stone and as a consequence leads to increased strength characteristics of cement composites, water resistance, frost resistance and resistance to aggressive environments.

Keywords: carbon nanotubes, an additive, cement stone, porosity, tomography.

Reference list

1. Bazhenov Y.M. Technology of concrete. – M.: Higher School, 1987. – 415 p.
2. Ponomarev A.N. High-quality concretes. Analysis of the possibilities and the practical use of nanotechnology methods // *Injenerno stroitel'nyy jurnal*, 2009, № 6 (8). – P. 25-33.
3. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 1921, № 221. – P. 163-198.
4. 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. – P. 1239-1245.
5. Makar J.M., Chan G.W. Growth of cement hydration products on single walled carbon nanotubes // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, № 92. – P. 1303-1310.
6. Konsta-Gdoutos M.S. et al. Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites // *Cement and Concrete Composites*, 2010, № 32. – P. 110-115.
7. Manzur T., Yazdani N. Strength enhancement of cement mortar with carbon nanotubes // *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2010, № 2142. – P. 102-108.
8. Perfilov V.A., Alatorseva W.V., Tyurin A.A., Accelerated curing fiber-reinforced concrete // *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*, 2009, № 1. – P. 48-51;
9. The certificate of official registration program for computer № 20046611087 «Structure» / Gabidullin M.G. publ. 29.04.2004.