

Эффективность применения углеродных нанотрубок в высокопрочном бетоне

Савосько А.П., Третьяк Е.Г.

Научный руководитель – Рябчиков П.В.

Белорусский национальный технический университет

Минск, Беларусь

«Нано» (греч. «nanos» — карлик) — это приставка, обозначающая одну миллиардную долю исходной единицы. Нанометр, соответственно, означает одну миллиардную долю метра.

Во второй половине XX в. было установлено, что в некоторых случаях между молекулами и веществом могут присутствовать более сложные объекты, которые уже не являются молекулами, но еще не характеризуются как вещество. Эти объекты, имеющие размеры в нанометровом диапазоне, назвали молекулярными кластерами.

Молекулярный кластер — это упорядоченная пространственная структура, связанная посредством сил молекулярного взаимодействия, состоящая из атомов одного химического элемента и имеющая размеры порядка нескольких нанометров.

Широко применяемым в нанотехнологиях молекулярным кластером являются углеродные нанотрубки. К настоящему времени открыто более 30 видов углеродных нанотрубок, большинство из которых может быть использовано для приготовления модифицированных бетонов.

Структура нанотрубок

Идеальная однослойная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость, т.е. поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Заканчивается трубка полусферическими вершинами, содержащими, наряду с правильными шестиугольниками, также по шесть правильных пятиугольников.

В действительности такой структуры не наблюдается. Обычно форма вершин нанотрубок далека от идеальной полусферы, а дефекты решетки (пяти- и семиугольники) «искривляют» или даже «сворачивают» трубки в спирали. Поперечное сечение нанотрубки часто имеет вид не окружности, а многоугольника. Иными словами, поверхность «реальных» нанотрубок обладает крайней неравномерностью энергетического потенциала, сосредоточенного в первую очередь у вершин, а также у иных дефектов решетки. Площадь поверхности нанотрубки может достигать величины в районе $21\text{--}36 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Для портландцемента эта величина обычно составляет лишь $1,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Теория эффективности

Эффективность введения вещества УНМ в цемент и цементные композиции в целом основывается на понижении энергетического порога начала образования кристаллогидратов из водного раствора, насыщенного ионами клинкерных минералов цемента, как результата его взаимодействия с водой затворения. То есть, в этом случае используется высокий уровень энергии поверхности частиц УНМ, которые могут служить центрами кристаллизации, ускоряя процесс образования кристаллогидратов и обеспечивая повышение темпа роста прочности цементного камня.

По классификации Ратинова-Розенберг такие вещества относят к добавкам третьего класса (кристаллические затравки). Их эффективность известна и в наибольшей мере реализуется в современных условиях при использовании микрокремнезема. Однако при этом дозировка или расход данной добавки составляет ~ 10 % от массы цемента (МЦ) и, для обеспечения максимальных результатов, достигает 30 % от МЦ.

Особенность и уникальность применения вещества УНМ заключается в достижении положительного результата, при дозировках в сотых и даже тысячных долях процента от массы цемента. В ходе экспериментов было выявлено, что оптимальная дозировка УНМ соответствует примерно 0,05 % от массы цемента, а превышение этой дозировки не рационально как с экономических позиций, так и по факту их воздействия на свойства бетона.

Другим вариантом эффективности УНМ является эффект армирования. Нанотрубки по сути являются полыми волокнами, имеющими заданную прочность (прочность на разрыв 30-100 ГПа, модуль Юнга – 1000-1400 ГПа), и абсолютно инертны как по отношению к любым кислотам, так и к щелочам. Введенные в бетонную смесь, нанотрубки армируют цементный камень, превращая его в композиционный материал. Эффект возникает за счет направленного регулирования кристаллизационных процессов. Нанотрубки ведут себя в цементном растворе как «зародыши» кристаллов, но поскольку они имеют не точечную, а протяженную форму, кристаллы образуются вытянутые. Разрастаясь, кристаллы переплетаются, частично прорастают друг в друга и образуют пространственную сеть, пронизывающую и связывающую в единое целое весь цементный камень (Рис.1).

Углеродные наноматериалы в бетоне

Различие способов получения нанотрубок ведет к изменчивости их форм, конфигураций и размеров, неизбежно сопровождаясь непостоянством свойств углеродных наноматериалов и, как следствие, эффективной оптимальной их дозировке (как правило, необходима большая дозировка при большей загрязненности УНМ). Таким образом, для получения ста-

бильных результатов требуется использование УНМ строго определенного состава и происхождения.

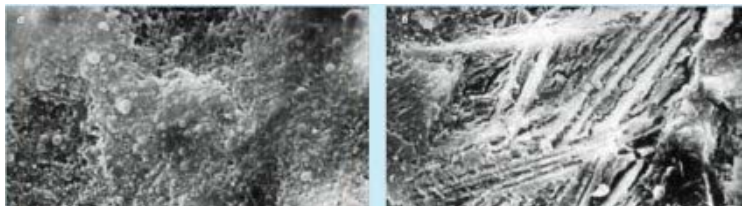


Рисунок 1 - Электронно-микроскопическое изображение цементного камня при увеличении в 6000 раз:

а - обычный цементный камень; б - цементный камень с введенными нанотрубками

При введении УНМ в приготавливаемую тяжелую бетонную смесь рекомендуется метод предварительного смешивания вещества УНМ с мелким заполнителем. Частицы УНМ «адсорбируются» на поверхности зерен песка и благодаря этому равномерно распределяются в объеме приготавливаемой бетонной смеси.

В ходе экспериментов было выявлено, что углеродные нанодобавки не оказывают отрицательного влияния на нормируемые физико-технические свойства цемента (активность, равномерность изменения объема, сроки схватывания, нормальную густоту) и могут до 20...30 % повысить активность цемента, что является основой роста прочности бетона.

Установлена эффективность комплексного введения в цемент традиционных химических добавок ускорителей твердения и углеродных наноматериалов. При этом возможно повышение общего эффекта роста его прочности, а на этой основе – бетона.

Установлена совместимость, и, одновременно, инертность вещества углеродных нанодобавок по отношению к пластифицирующему эффекту традиционно применяемых с этой целью химических добавок-пластификаторов. Тем не менее, существуют экспериментальные данные о высокой эффективности другого типа УНМ – астраленов. Исследования показали, что при модификации ряда пластифицирующих добавок десяти-тысячными долями процента астраленов расплав конуса цементно-песчаной смеси увеличивается практически в два раза.

Влияние на характеристики высокопрочного бетона

Прочность: влияние УНМ проявляется в росте прочности бетона до 30% в первые сутки твердения, до 15% в проектном возрасте и до 10% к 90 сут. твердения бетона.

Усадка: положительное влияние УНМ в оптимальной (0,05% от МЦ) дозировке на развитие процесса усадки при твердении бетона - замедление

усадки на начальном этапе и 5-7% ее снижение. Это связано с влиянием УНМ на процесс гидратации цемента и рост плотности и прочности цементного камня и бетона в целом.

Упруго-деформативные свойства: введение УНМ в оптимальной дозировке 0,05% незначительно повышает модуль упругости бетона (2-3%), однако это повышение в большой степени связано именно с повышением прочности бетона, а не с фактом введения вещества УНМ. Стоит отметить, что избыток нановещества приводит к снижению модуля упругости. Это может быть объяснено тем, что избыточное количество УНМ в виде мельчайших частиц попадает в места контактов гидрокристаллов новообразований твердеющего цемента, ослабляя тем самым силы сцепления между ними.

Влияние на эксплуатационные свойства высокопрочного бетона

Водопоглощение: введение УНМ в оптимальной дозировке обеспечивает уверенное снижение водопоглощения бетона по массе на 1...3%, что является отражением роста плотности материала. Двухпроцентное снижение водопоглощения соответствует снижению объема открытой (общающейся) пористости цементного камня примерно на 5...6%.

Проницаемость: наблюдается тенденция роста величин сопротивления бетона прониканию воздуха в образцах с УНМ, подтверждающая вывод о более высокой плотности цементного камня в этом случае.

Коррозионная стойкость бетона в среде хлоридов (NaCl) и сульфатов (Na_2SO_4): существует устойчивый эффект от введения в бетон вещества УНМ проявляющийся как в росте "исходной" (начальной) прочности бетона всех исследованных составов, так и в снижении потерь массы образцов при испытаниях на солестойкость в растворах NaCl и Na_2SO_4 .

Защитная способность бетона по отношению к стальной арматуре: существенный состав УНМ не содержит ионов-окислителей, способных вызывать коррозию стали. А повышение плотности бетона при их введении способствует снижению его проницаемости и повышению защитной способности при воздействии внешней и агрессивной эксплуатационной (или испытательной) среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Отчет о научно-исследовательской работе «Исследование физико-технических свойств и разработка технологии цементных бетонов, модифицированных нанокремнекислотными добавками». – БНТУ, 2011.
2. Журнал «СтройПРОФИль». – 2007. – № 8 (62). – 18.12.2007.