

А. А. Мечай\*, М. П. Мисник\*, В. Л. Колпашиков, В. С. Завойчинский

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА

В настоящее время перспективы использования углеродных нанотрубок (УНТ) 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 даст возможность получения заданных свойств цементных бетонов и других строительных материалов [1].

По данным агентства по сбору информации Fredonia Group в 2006 г. 1% всех строительных материалов в мире был создан с применением нанотехнологий. В 2011 г. доля строительных наномодифицированных материалов составила уже 7%, к 2016 г. этот показатель возрастет до 19%, а к 2025 г. – до 54% [2].

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.

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) [3]. Нанотехнологии весьма эффективно используются при изготовлении тяжелого цементного бетона для улучшения его физико-механических свойств и долговечности.

Данные по модифицированию углеродными наноматериалами структуры продуктов гидросиликатного твердения автоклавного ячеистого бетона в доступных литературных источниках отсутствуют. Тем не менее общие физико-химические закономерности, лежащие в основе процессов твердения указанных вяжущих систем, являются предпосылкой к эффективному использованию углеродных нанотрубок для улучшения свойств данного материала за счет качественного изменения процессов кристаллизации.

Одной из актуальных проблем в производстве ячеистого бетона является необходимость снижения его плотности при сохранении достаточной прочности. Производство высокопрочного ячеистого бетона с плотностью 200–350 кг/м<sup>3</sup> позволит на 20–30% снизить расход цемента и извести, на 30–40% сократить энергозатраты на помол сырья за счет снижения его удельного расхода, обеспечить сохранность изделий при транспортировке и снизить нагрузку на фундамент при строительстве [4]. 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.

На основании изложенного выше проведены поисковые исследования по использованию углеродных нанотрубок для модифицирования структуры ячеистого бетона автоклавного твердения. С учетом опыта модифицирования структуры тяжелого цементного

\*Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

бетона на начальном этапе работы углеродные нанотрубки вводились в ячеисто-бетонную смесь в виде суспензии, что не привело к повышению прочности ячеистого бетона. В связи с этим была сформулирована гипотеза, объясняющая отсутствие прироста прочности ячеистого бетона и невысокий прирост прочности тяжелого цементного бетона. Ячеисто-бетонная 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 кварцевого 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 было изучено несколько вариантов ввода углеродных нанотрубок в ячеисто-бетонную смесь: при сухом и мокром помоле песка и при помоле 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.

Результаты проведенных экспериментов по получению наномодифицированного автоклавного ячеистого бетона представлены для плотности  $300 \text{ кг/м}^3$ . Дозировка углеродных нанотрубок была выбрана на основании результатов собственных поисковых исследований и составила 0,01% от массы сухих компонентов ячеисто-бетонной смеси. Запаривание образцов проводилось в лабораторном автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа и времени выдержки при рабочем давлении 6 ч.

На рис. 1 представлены зависимости коэффициента конструктивного качества (ККК)<sup>1</sup> бетона от времени помола сырья при введении углеродных нанотрубок 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 зависимости от времени помола. 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.

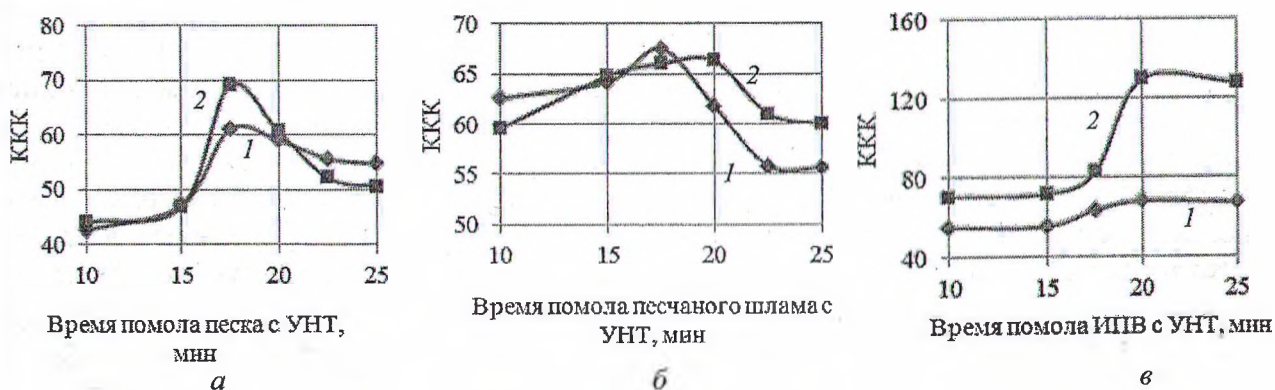


Рис. 1. Зависимости коэффициента конструктивного качества ячеистого бетона от времени помола сырья с УНТ: а – с песком; б – с песчаным шламом; в – с известково-песчаным вяжущим. 1 – контрольный образец; 2 – наномодифицированный образец

<sup>1</sup> Коэффициент конструктивного качества – это отношение предела прочности при сжатии к квадрату средней плотности материала [5].

На основании анализа электронно-микроскопических снимков (рис. 2) установлено, что макроструктура наномодифицированного образца отличается меньшей степенью дефектности по сравнению с контрольным образцом.

Микроструктура межпоровых перегородок контрольного образца характеризуется наличием длинных волокнистых кристаллов и высокой пористостью. Межпоровые перегородки наномодифицированного образца ячеистого бетона представлены более плотной микроструктурой, в которой невозможно идентифицировать кристаллы при увеличении в 5000 раз. По-видимому, это вызвано образованием более мелких кристаллов за счет изменения механизма формирования структуры цементирующего вещества в присутствии наноразмерных центров направленной кристаллизации.

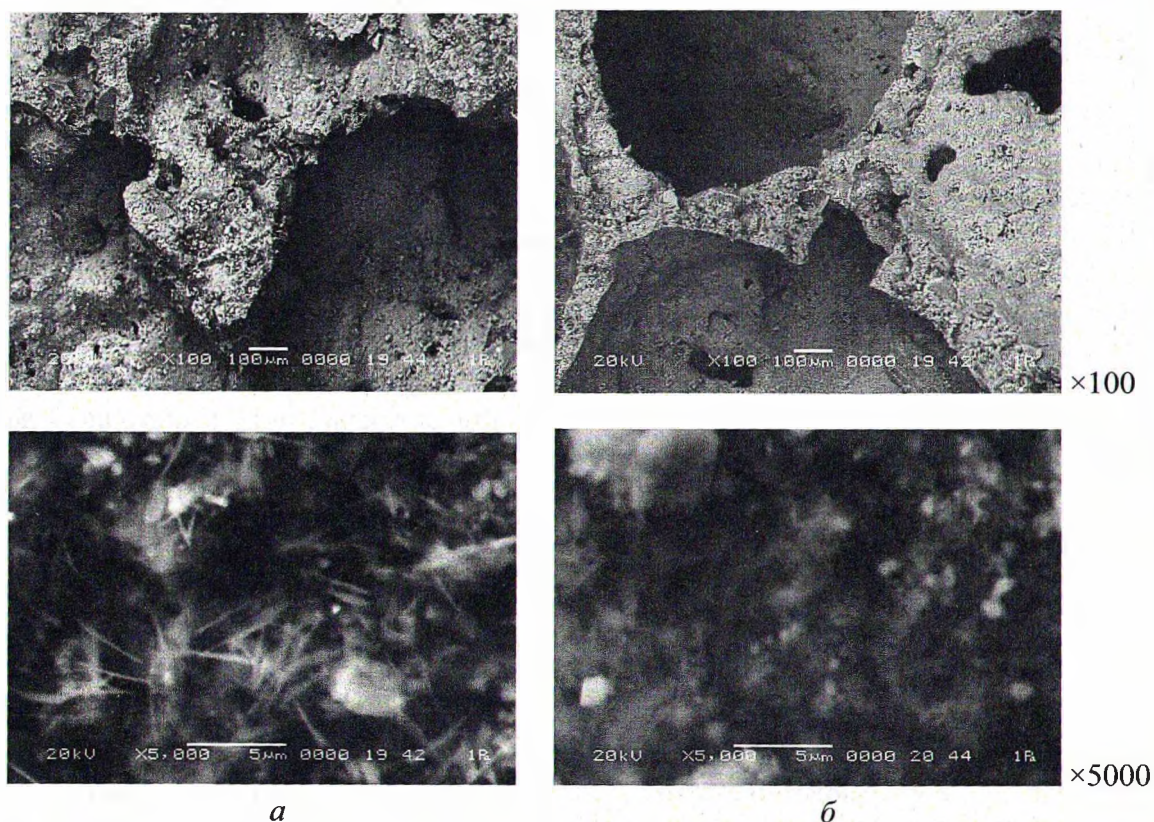


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона: *а* – контрольный образец; *б* – наномодифицированный образец

Результаты исследования структуры материала с помощью электронной микроскопии согласуются с данными рентгенофазового анализа, представленными на рис. 3. На рентгенограмме наномодифицированного образца фиксируются дифракционные отражения следующих соединений:  $\beta$ -кварца ( $d = 0,426; 0,334; 0,246; 0,228; 0,182, 0,138$  нм), низкоосновных гидросиликатов кальция группы CSH(I) (общепринятое обозначение в химии цемента гидросиликатов кальция с молярным соотношением Ca:Si, равным 0,8–1,5 по классификации Х. Тейлора [6]) ( $d = 0,319; 0,304; 0,297; 0,213; 0,188; 0,167$  нм), тоберморита ( $d = 0,325; 0,308; 0,297; 0,281; 0,188; 0,182; 0,167$  нм), ксонотлита ( $d = 0,427; 0,325; 0,319; 0,281; 0,246; 0,184$  нм).

На рентгенограмме наномодифицированного ячеистого бетона по сравнению с контрольным образцом увеличивается интенсивность дифракционных отражений низкоосновных гидросиликатов кальция, в том числе тоберморита и ксонотлита, что обуславливает упрочнение межпоровых перегородок и, следовательно, повышение прочности готовых изделий.

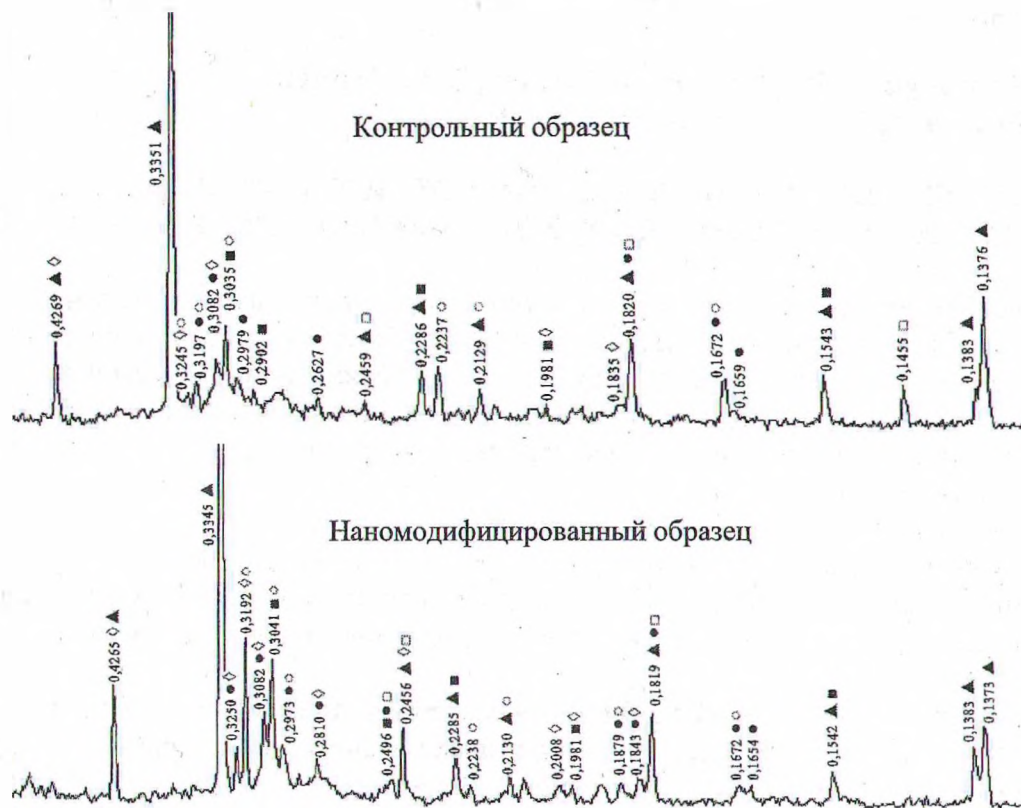


Рис. 3. Рентгенограммы ячеистого бетона: ▲ –  $\beta$ -кварц; □ –  $4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ; ○ – CSH(I); ● – тоберморит  $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; ■ – кальцит  $\text{CaCO}_3$ ; ◇ – ксонотлит  $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$

Таким образом, увеличение прочностных свойств обеспечивается за счет целенаправленного изменения состава цементирующего вещества в присутствии углеродных нанотрубок, выполняющих функцию центров кристаллизации, что способствует формированию плотной мелкокристаллической структуры 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.

На основании проведенных исследований установлено положительное влияние углеродных нанотрубок на процесс формирования структуры продуктов гидросиликатного твердения, что дает возможность получить автоклавный ячеистый бетон нового качества.

## Литература

1. Гиритель Г. Б., Глазкова С. В. Перспективы применения наноструктурированного бетона в строительстве // Бетон и железобетон. 2011. № 6. С. 40–44.
2. Нанотехнология [электронный ресурс] / Доля наноматериалов в строительстве. – Режим доступа: <http://nano-technologiya.ru>. – Дата доступа: 7.08.2012.
3. Батяновский Э. И., Якимович В. Д. Особенности технологии высокопрочного бетона на отечественных материалах, включая нанокремниевые добавки // Проблемы современного бетона и железобетона. Т. 2. Технология бетона. Минск: Минсктипроект, 2011. С. 53–68.
4. Соколовский Л. В. Энергосбережение в строительстве. Минск: Стринко, 2000. – 46 с.
5. Шарков В. В. и др. Физические, тепло- и массообменные свойства строительных материалов: Справочник. Днепропетровск: ПГАСА, 2009. – 192 с.
6. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир, 1996. – 560 с.