

УДК 691.32

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА

В. Л. Колпашиков¹, А. А. Мечай²

¹Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова
Национальной академии наук Беларуси, г. Минск

²Белорусский государственный технологический
университет, г. Минск

Рассмотрены возможности использования углеродных нанотрубок в производстве автоклавного ячеистого бетона пониженной плотности. Исследованы различные варианты ввода углеродных нанотрубок в ячеисто-бетонную смесь. Установлен механизм процесса формирования плотной мелкокристаллической структуры межпоровых перегородок при использовании углеродных нанотрубок в качестве центров направленной кристаллизации. Коэффициент конструктивного качества наномодифицированного ячеистого бетона плотностью 300 кг/м³ превышает уровень обычного образца в 1,9 раза, что является предпосылкой для энерго- и ресурсосбережения в производстве данного материала и его применения в строительстве.

Введение. В настоящее время перспективы использования углеродных нанотрубок (УНТ) в промышленности строительных материалов вызывают огромный интерес. Это объясняется тем, что они в весьма малых концентрациях способствуют улучшению физико-механических характеристик строительных материалов: повышению прочности, водонепроницаемости и морозостойкости, снижению значений деформации усадки. Нанотехнологии широко используются для улучшения структуры и свойств ряда строительных материалов, что при введении углеродных наносистем значи-

тельно меняется структура продуктов твердения гипсовых вяжущих. Кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ пластинчатой формы трансформируются в ромбовидную с более плотной упаковкой, при этом наблюдается уменьшение дефектности самих кристаллов. При дозировке углеродных нанотрубок 0,05% достигнуто повышение прочности поризованной ангидритовой композиции на 30–50% [1]. Отмечено, что при введении УНТ достигается активация процессов гидратации ангидрита в поризованной фторангидритовой композиции, происходит повышение прочности, улучшается однородность и стабильность пор, а также снижается теплопроводность композиции [2].

В настоящее время большой интерес проявляется к использованию УНТ для nanoармирования материалов на основе цемента. Наномодифицированный тяжелый бетон характеризуется относительно невысоким приростом прочности (10–15% по сравнению с обычными образцами), но обладает повышенными показателями морозостойкости, трещиностойкости, пониженной величиной усадки и устойчивостью к воздействию химической коррозии. При введении в бетонную смесь УНТ цементный камень армируется на микроуровне, оптимизируется его структура [3]. В [4] описан процесс введения УНТ в бетонную смесь в виде диспергированной суспензии с использованием поверхностно-активных веществ. Оптимальное содержание УНТ составило 0,006% от массы цемента, при этом прочность на изгиб увеличилась на 45,1% по сравнению с контрольным образцом, а прочность на сжатие – на 96,8%. Введение дисперсии углеродных нанотрубок приводит к структурированию гидросиликатной матрицы с образованием плотной бездефектной оболочки по поверхности твердых фаз, включая гидратированные частицы цемента и заполнителя. Кроме того, интенсифицируются процессы гидратации портландцемента, что способствует зарастанию усадочных трещин (рис. 1).

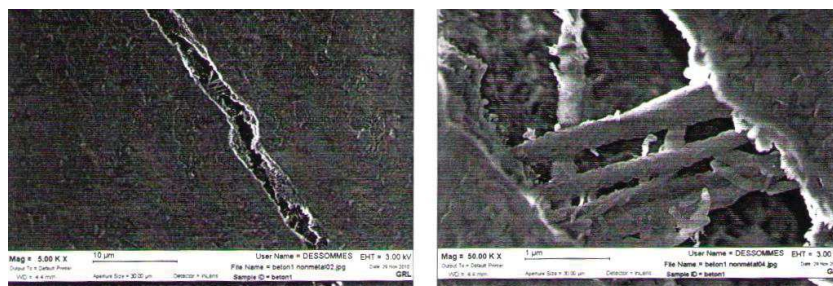


Рис. 1. Зарастающая трещина в структуре гидросиликатной матрицы, модифицированной углеродными нанотрубками [4]

Известны работы по использованию УНТ для улучшения свойств неавтоклавных пенобетонов. Предварительное диспергирование ультразвуком УНТ приводило к увеличению прочности на сжатие на 18,6% [5]. В то же время имеются данные, которые показывают, что в присутствии углеродных нанотрубок прочность цементного пенобетона увеличивается в 1,7–2 раза, а теплопроводность изделий снижается на 20%. Применение нанотрубок приводит к созданию в минеральной матрице субмолекулярных структур, которые формируют межфазные слои, армированные нанобразованиями [6].

Установлена возможность использования дисперсии углеродных наноматериалов в составе автоклавного ячеистого бетона [7, 8], в котором УНТ служат центрами кристаллизации гидросиликатов кальция и стимулируют формирование структуры твердеющего известково-кремнеземистого вяжущего с высокой степенью закристаллизованности по сравнению с бездобавочным контрольным образцом. Приrost прочности на сжатие увеличивается до 24%.

Проведенный анализ работ, выполненных в области использования УНТ в составе строительных материалов, показывает, что эффективность их действия зависит от двух основных факторов: высокой степени диспергации УНТ и

равномерности их распределения в смеси. В процессе синтеза углеродные нанотрубки объединяются в агломераты и обладают высокой поверхностной энергией, причем наночастицы трудно распределяются на единичные наноструктуры в водной дисперсионной среде и требуют специальных технологий. Для решения этой проблемы используется диспергирование УНТ при помощи переменного магнитного поля, ультразвука и гидродинамической кавитации. Для стабилизации полученных суспензий могут использоваться поверхностно-активные вещества. Применение данных методов диспергации не приводит к значительному увеличению механической прочности модифицированной цементной матрицы либо характеризуются сложностью аппаратного оформления. В связи с этим актуальна разработка новых подходов к эффективному использованию углеродных наноматериалов для модифицирования твердеющих вяжущих композиций.

Результаты исследований и обсуждение. На кафедре химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета проведены исследования по использованию углеродных нанотрубок для модифицирования структуры ячеистого бетона автоклавного твердения пониженной плотности. С учетом проведенного выше анализа работ на начальном этапе исследования УНТ вводились в ячеисто-бетонную смесь в виде суспензии, однако, прочность ячеистого бетона осталась на прежнем уровне. Поэтому, была сформулирована гипотеза, объясняющая отсутствие прироста прочности ячеистого бетона. Ячеисто-бетонная смесь содержит значительную долю воды (водотвердое отношение составляет 0,5:0,6), что предопределяет присутствие нанотрубок в основном в поровой жидкости. Для эффективной работы их в качестве центров направленной кристаллизации при гидросиликатном твердении, необходимо обеспечить присутствие нанотрубок не в порах, а непосредственно в области взаимодействия кварца и гидро-

оксида кальция. Известен эффект механоактивации при совместном помоле извести и кварцевого песка с получением известково-кремнеземистого вяжущего, в том числе и за счет проникновения частиц извести в микро- и макродефекты частиц кварца, образующихся при их измельчении. Это позволяет ускорить процесс взаимодействия кварца и гидроксида кальция при автоклавировании благодаря большей поверхности контакта реагирующих фаз. Совместное измельчение данных материалов в мельнице будет способствовать проникновению нанотрубок в микродефекты зерен кварца и обеспечивать образование центров направленной кристаллизации гидросиликатов кальция различной основности непосредственно в области формирования цементирующего вещества. Для подтверждения этого предположения были исследованы несколько вариантов ввода УНТ в ячеисто-бетонную смесь: при сухом и мокром способах помола песка и при помоле известково-кремнеземистого вяжущего.

Для приготовления ячеисто-бетонной смеси использовались следующие сырьевые материалы: кальциевая известь CL70 с содержанием активного CaO 72%, портландцемент СЕМ I-42,5 R, кварцевый песок с содержанием свободного кварца 89%, алюминиевая пудра с содержанием активного алюминия 92–93%. Ячеисто-бетонная смесь была рассчитана на плотность бетона 300 кг/м^3 и содержала 16,75% портландцемента, 49,74% песчаного шлама в пересчете на сухой кварцевый песок, 33,16% известково-кремнеземистого вяжущего с активностью 40%, 0,35% алюминиевой пудры 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 ячеисто-бетонной смеси. Помол компонентов ячеисто-бетонной смеси осуществлялся в лабораторной мельнице 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 ч. Анализ полученных результатов 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 (на 15–20%).

Полученные результаты можно также объяснить с точки зрения механохимии, изучающей изменение свойств веществ и их смесей, а также физико-химические превращения при механических воздействиях. Авторами работы [9] отмечено, что часть гидроксида кальция взаимодействует с кварцем еще в процессе помола за счет механохимических твердофазовых реакций, образуя на поверхности зерен кварца квазиаморфные силикаты кальция, которые гидратируются при автоклавировании. В связи с этим можно предположить, что в присутствии углеродных нанотрубок интенсифицируется процесс гидратации квазиморфных новообразований, а также изменяется механизм формирования кристаллической структуры продуктов гидросиликатного твердения, что и определяет физико-механические свойства готового материала.

На рентгенограмме наномодифицированного образца (рис. 2) фиксируются дифракционные отражения следующих соединений: β -кварца, низкоосновных гидросиликатов кальция группы CSH(I) (общепринятое обозначение гидросиликатов кальция с молярным соотношением Ca:Si равным 0,8–1,5, по классификации Х. Тейлора), тоберморита, ксиклотита. 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. Наличие указанных соединений подтверждается результатами дифференциально-термического анализа.

Эндоэффект с минимумом при температуре 750–770 °С является суммарным эффектом декарбонизации кальцита, вносимого в систему с известью, и дегидратации низкоосновных гидросиликатов кальция переменного состава. По потере массы в высокотемпературной области можно судить о количестве низкоосновных гидросиликатов кальция в образцах. Исходя из данных термогравиметрического анализа установлено, что потеря массы в интервале температур 700–780 °С в контрольном образце составляет 2,1 мас.%, а в наномодифицированном – 3,4 мас.%, что свидетельствует о более высоком содержании низкоосновных гидросиликатов кальция.

Экзоэффект при 840–860 °С соответствует кристаллизации волластонита, образовавшегося при дегидратации тоберморитоподобных гидросиликатов кальция. У наномодифицированного образца данный эффект интенсивнее, что свидетельствует о более высоком содержании тоберморита, обеспечивающего высокую прочность материала межпоровых перегородок. На основании анализа электронно-микроскопических снимков (рис. 3) установлено, что макроструктура наномодифицированного образца отличается меньшей степенью дефектности по сравнению с контрольным образцом.

Исследование наиболее типичных участков микроструктуры показало, что характерной особенностью наномодифицированного ячеистого бетона является наличие в составе межпоровых перегородок большого количества волокнистых и игольчатых кристаллов низкоосновных гидросиликатов кальция, создающих прочный пространственный кристаллический каркас. Микроструктура контрольного образца отли-

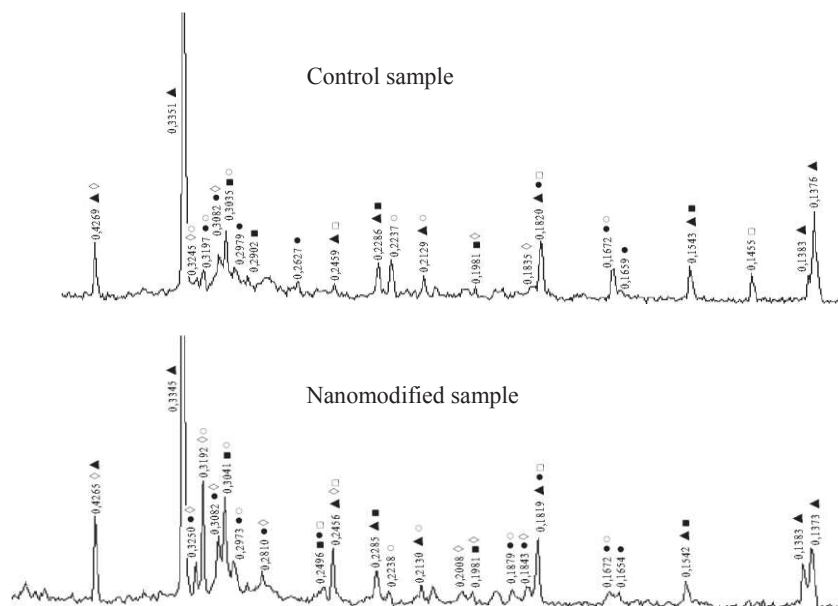


Рис. 2. Рентгенограммы ячеистого бетона:

▲ – β -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 CaCO_3 ;
 ◇ – ксонотлит $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

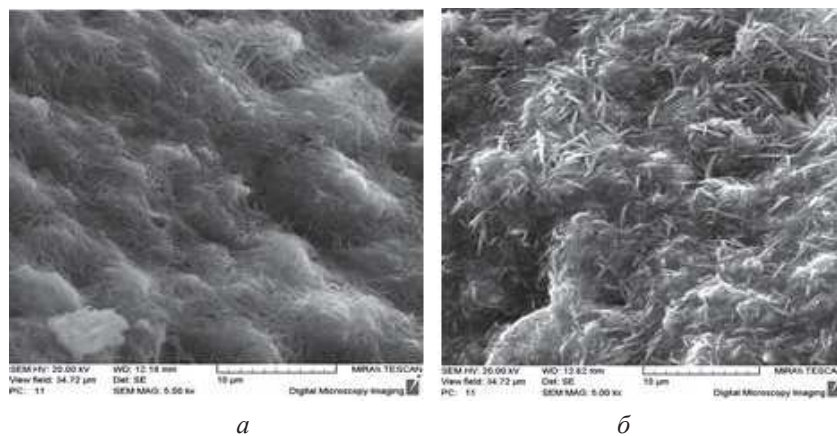


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона:
a – контрольный образец, *б* – наномодифицированный

чается наличием большого количества гелеобразных субмикрокристаллических фаз.

Заключение. 1. В настоящее время перспективным является использование многостенных УНТ в индустрии строительных материалов. Сверхмалые добавки УНТ способствуют существенному изменению их физико-механических свойств: увеличивается прочность, морозостойкость, снижаются значения деформации усадки, повышается устойчивость к воздействию химической коррозии. 2. Проведенные исследования позволили установить положительное влияние углеродных нанотрубок на процесс формирования структуры продуктов гидросиликатного твердения. УНТ выполняют функцию центров направленной кристаллизации продуктов гидратации и твердения и обеспечивают качественное изменение структуры автоклавного ячеистого бетона. 3. Микроструктура межпоровых перегородок наномодифицированного автоклавного ячеистого бетона характеризуется высокой степенью закристаллизованности гидросиликатов кальция и меньшим количеством гелеобразных субмикрокристаллических фаз.

Литература

1. Бурьянов А. Ф. Модификация структуры и свойств материалов на основе гипса и ангидрита ультра- и нанодисперсными добавками // Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка. – 2011. – № 41. – С. 91–95.
2. Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Крутиков В. А. Газобетон на основе фторангидрита, модифицированный углеродными наноструктурами // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 70–72.
3. Батыновский Э. И., Якимович В. Д. Особенности технологии высокопрочного бетона на отечественных материалах, включая наноуглеродные добавки / Э. И. Батыновский, В. Д. Якимович, П. В. Рябчиков // Проблемы современного

бетона и железобетона : матер. III Междунар. симпозиума, Минск, 09–11 ноября 2011 г. : в 2 ч. / Институт БелНИИС. – Минск : Минсктиппроект, 2011. – Ч. 2 : Технология бетона. – 2011. – С. 53–684.

4. Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Корженко А. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками // Строительные материалы. – 2011. – № 2. – С. 47–50.

5. Сырьевая смесь для изготовления ячеистых материалов и способ ее приготовления: пат. 2422408 РФ С04В 38/02 / В. А. Перфилов, А. В. Котляревская, О. А. Кусмарцева : заявитель В. А. Перфилов, А. В. Котляревская, О. А. Кусмарцева. – 2011. – 6 с.

6. Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Бурьянов А. Ф. Модификация поризованных цементных матриц углеродными нанотрубками // Строительные материалы. – 2009. – № 3. – С. 99–102.

7. Keriene J., Kligys M., Laukaitis A. The influence of multi-walled carbon nanotubes additive on properties of non-autoclaved and autoclaved aerated concretes // Construction and Building Materials. – 2013. – No 49. – P. 527–535.

8. Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Корженко А. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения // Строительные материалы. – 2013. – № 2. – С. 25–29.

9. Тихомирова И. Н., Макаров А. В. Механизм фазообразования и твердения механоактивированных известково-кварцевых смесей при тепловлажностной обработке // Строительные материалы. – 2013. – № 1. – С. 44–48.