* * *

V. V. Turchin, PhD in Engineering, Associate Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
L. V. Yudina, PhD in Engineering, Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
A. R. Ibatyllina, Master's degree student, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
A. R. Sattarova, Bachelor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

Enhancement of sulphate resistance of cement containing composition due to crystallization of nano-phases

The paper presents the results of studying the sulphate attack of cement and clay solutions with additive of ash and sodium sulphate. Data are obtained on the rate of sulphate attack in various concentration and on physical mechanical testing results. Physical chemical investigations are carried out on the microstructure of the developed compositions at the nanometer level, consequently crystals of new formations are identified according to the international classification DEF (Delayed Ettringite Formation), the procedure of the sulphate attack is explained. Recommendations on improving the sulphate resistance of cement containing compositions are given.

Keywords: sulfate attack, ettringite, gypsum, nano-phases, sulphate resistance

Получено: 14.11.12

УДК 691.327.332

Г. И. Яковлев, доктор технических наук, профессор;
Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова
Ядвига Керене, профессор;
Вильнюсский технический университет имени Гедиминаса, Литовская Республика
И. С. Маева, кандидат технических наук, доцент;
Д. Р. Хазеев, аспирант;
И. А. Пудов, аспирант
Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСИЙ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СТРУКТУРУ СИЛИКАТНОГО ГАЗОБЕТОНА АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ

Исследовано влияние на структуру кристаллогидратных новообразований, формирующихся в межпоровых перегородках газобетона автоклавного твердения, дисперсий многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Проведенные исследования микроструктуры и рентгенофазовый анализ гидросиликатов кальция, образующихся при автоклавной обработке силикатного газобетона, модифицированного дисперсией МУНТ, показали изменение морфологии новообразований и формирование гидросиликатов кальция повышенной основности.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, газобетон автоклавного производства, гидросиликаты кальция, морфология новообразований

Введение

Структурирование вяжущих матриц углеродными нанотрубками как в бетонах плотной структуры [1], так и поризованной структуры [2] показало высокую эффективность модификации строительных композитов наноструктурированными добавками. В обзорной статье зарубежных исследователей [3] показана возможность существенного изменения физико-механических свойств цементных бетонов добавками сверхмалых доз, до 0,006–0,042 % от массы вяжущего, диспергированных многослойных углеродных нанотрубок. При этом значительное влияние на эффективность использования углеродных нанотрубок оказывают их геометрические параметры. В работе [4] показано, что использование многослойных углеродных нанотрубок с разным соотношением между их диаметром и длиной позволяет получить прирост прочности цементных паст до 269 % в сравнении с контрольными образцами.

Известна работа литовских исследователей [5], в которой использовался нанодисперсный диоксид кремния для улучшения свойств автоклавированных газобетонов. Эти же авторы [6] предложили для структурирования гидросиликатов кальция в газобетонах автоклавного твердения добавлять углеродное волокно, дополнительно активированное помолом. Ранее в работе [7] они установили, что введение углеродных волокон в количестве 0,3 % повысило прочность при сжатии для газобетона с средней плотностью 450 кг/м^3 на 42 %, прочность при изгибе на 143 %. Авторы предположили, что разрушенная при помоле поверхность углеродных волокон является центром кристаллизации гидросиликатов кальция, а сформированная структура улучшенной кристалличности повысила не только механические характеристики, но и улучшила тепловое сопротивление изделий.

Приготовление и анализ водных дисперсий МУНТ

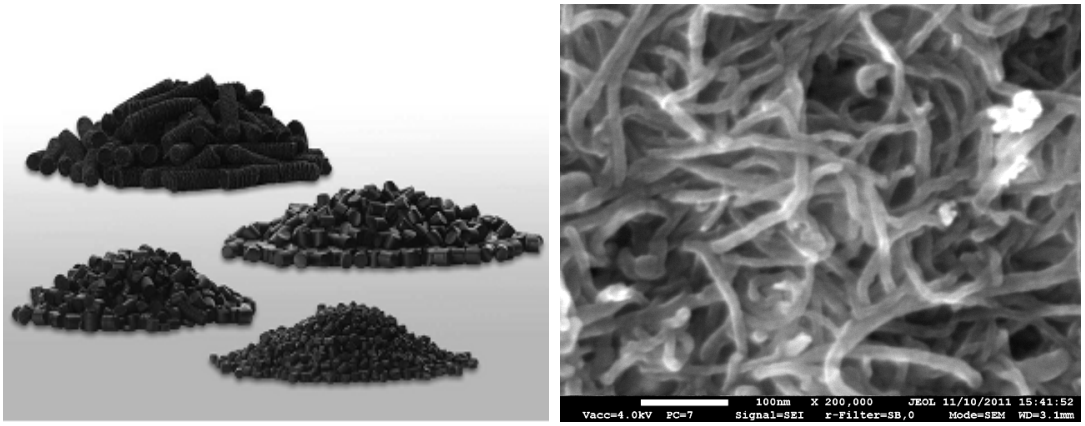
Цель этой работы состоит в модификации макро- и микроструктуры силикатных газобетонов автоклавной обработки для улучшения механических и теплофизических характеристик дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок. Для решения поставленной задачи необходимо решить две про-

© Яковлев Г. И., Керене Я., Маева И. С., Хазеев Д. Р., Пудов И. А., 2012

блемы, которые являются основным условием получения газобетона с улучшенными физико-техническими свойствами.

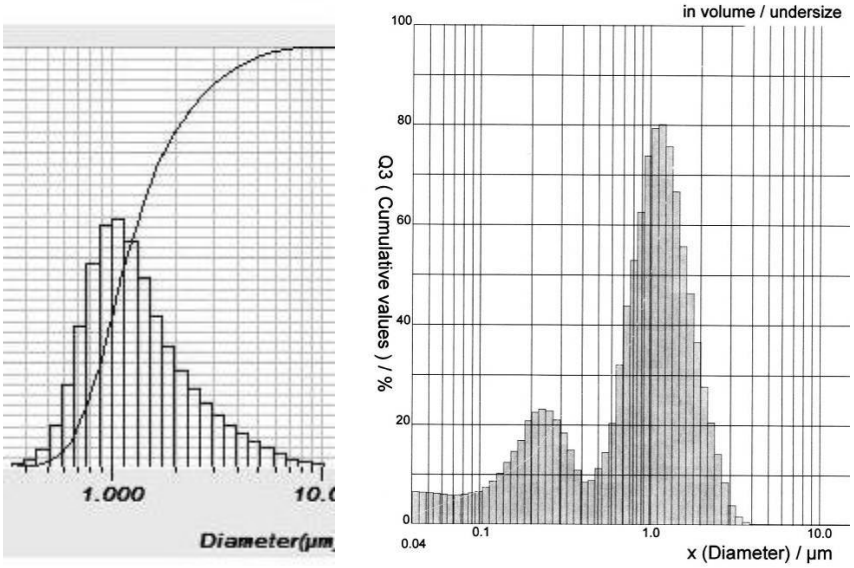
Первая проблема связана с получением устойчивой дисперсии многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) с максимальным разделением исходных гранул на дискретные волокна нанометровых размеров. Вторая проблема связана с равномерным распределением углеродных нанотрубок в объеме газобетонной смеси. Введение дисперсии должно обеспечивать непосредственный контакт углеродных нанотрубок с минеральным вяжущим, при этом дисперсия должна обеспечивать создание модифицированной жидкой фазы при тепловлажностной обработке газобетона.

Проблема получения устойчивой дисперсии на основе многослойных углеродных нанотрубок решалась использованием коммерческого продукта Masterbatch CW2-45 французской химической компании «Аркема» (Arkema). Продукт представляет гранулированную диспергированную смесь МУНТ в среде карбоксилметилцеллюлозы, содержащей 45 % многослойных углеродных нанотрубок (рис. 1, *а*, *б*). Masterbatch CW2-45 при механическом перемешивании с водой превращается в малоустойчивую дисперсию с включениями частиц микрометровых размеров (рис. 2, *а*). Для достижения устойчивой дисперсии необходимо использование высокоскоростных смесителей роторного типа с применением поверхностно-активных веществ. Учитывая доступность и массовое использование в строительном производстве суперпластификатора С-3, а также совместимость CW2-45 с С-3, последний использовался при приготовлении дисперсий [8].



а *б*

Рис. 1. Промышленные образцы углеродных нанотрубок с привитыми функциональными группами на основе карбоксилметилцеллюлозы из серии Masterbatch CW 2-45: *а* – общий вид; *б* – при 200 000-кратном увеличении



а *б*

Рис. 2. Результаты диспергации углеродных нанотрубок Masterbatch CW2-45: *а* – определенные на лазерном анализаторе Horyba Analyzer LA-950 (через 4 дня хранения средний диаметр частиц составляет 1 198 нм); *б* – распределение частиц в дисперсии углеродных нанотрубок в среде пластификатора С-3, определенное на лазерном анализаторе CILAS 1090 Liquid

Приведенные на рис. 2, *а* данные дисперсионного анализа частиц были получены на лазерном анализаторе Horiba Analyzer LA-950, который способен определять размеры компактных непротяженных частиц, что привносит погрешности при установлении истинных размеров углеродных наночастиц в водной дисперсии. Проведенный параллельно анализ дисперсий на лазерном анализаторе CILAS 1090 Liquid показал наличие в водной дисперсии, кроме частиц в микрометровом диапазоне, наличие в дисперсии частиц со средним размером частиц 230 нм до 20 % от всего объема. Анализ дисперсий МУНТ показал достаточную устойчивость в течение семи дней при приготовлении газобетона в опытно-промышленных образцах изделий.

Структура и свойства модифицированного газобетона

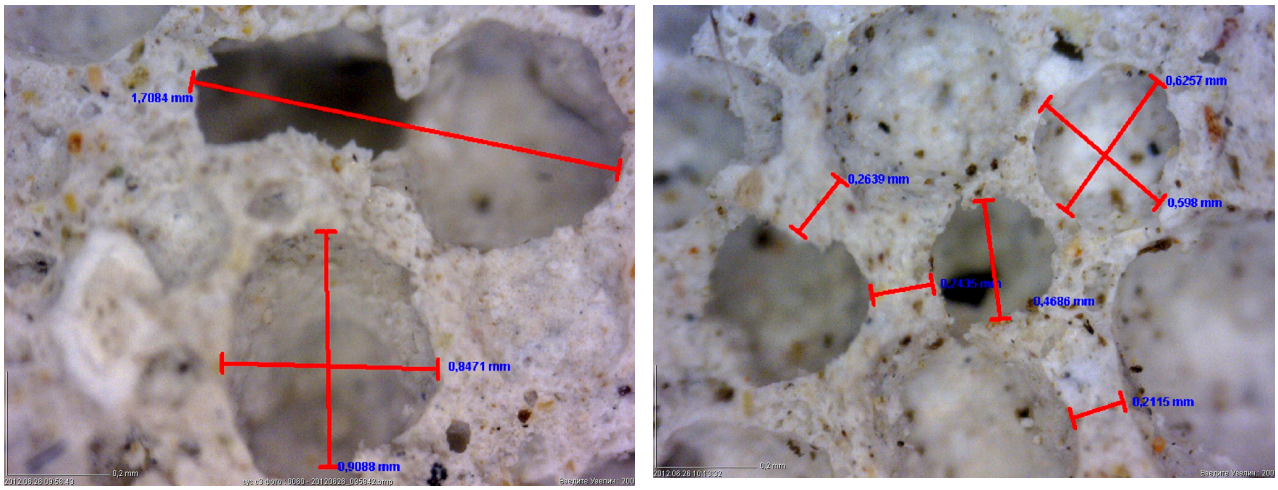
Содержание модифицирующих многослойных углеродных нанотрубок принималось исходя из установленного значения при приготовлении цементных тяжелых бетонов [8, 9] и соответствовало 0,006 % от массы вяжущего. В пересчете на массу 1 м^3 газобетона при расходе вяжущего 300 кг расход нанотрубок составил 18 г. Такая гомеопатическая доза МУНТ должна быть при этом равномерно распределена в объеме газобетонной смеси. Однородное по всему объему распределение частиц достигается только при предварительном разбавлении дисперсии углеродных нанотрубок во всем объеме воды затворения. Опытно-промышленные испытания дисперсии МУНТ на заводах по производству цементного бетона как плотной структуры (ЗАО «Завод железобетонных изделий», Ижевск), так и поризованной (производство автоклавированного газобетона на цементном вяжущем в Набережных Челнах) показывают, что раздельное введение дисперсии МУНТ в процессе приготовления бетонной смеси не оказывает влияния на свойства бетонной смеси из-за неравномерного распределения углеродных нанотрубок.

Сравнительный анализ макроструктуры пор в силикатном газобетоне показывает, что применение дисперсий МУНТ позволяет стабилизировать макроструктуру, при этом отмечается лучшая однородность пор по размерам, отсутствие перколяции пор (рис. 3, *а*, *б*), что неизбежно должно повлиять как на прочность, так и на теплотехнические характеристики газобетона.

Микроструктура в сколе межпоровых перегородок в газобетоне, изготовленном без применения дисперсии углеродных нанотрубок, характеризуется наличием гидросиликатов кальция аморфной (рис. 4, *а*) и пластинчатой структуры (рис. 4, *б*).

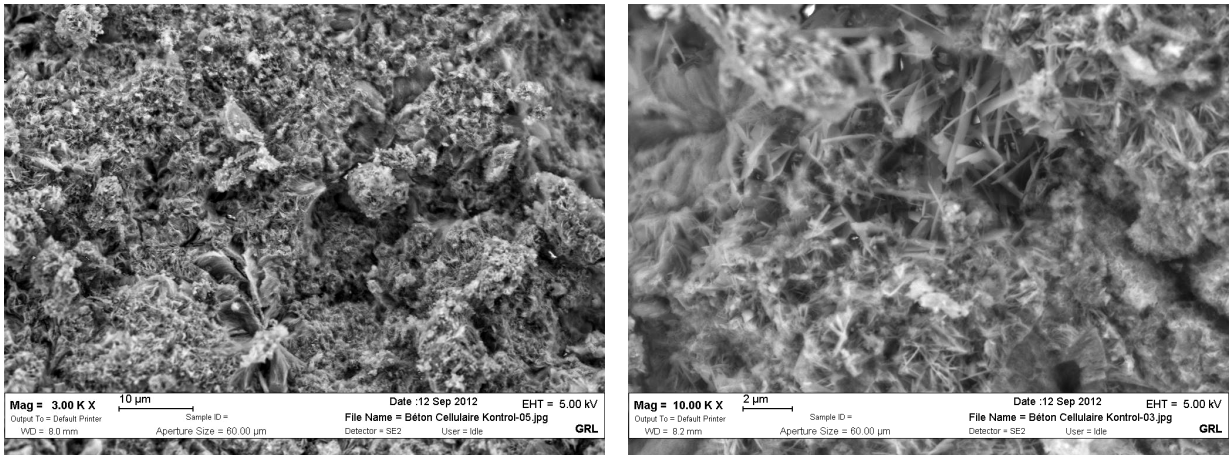
Введение дисперсии углеродных нанотрубок приводит к структурированию силикатной матрицы с изменением минералогии и морфологии новообразований с формированием гидросиликатов кальция пластинчатой структуры в форме *flowers*, которые покрывают поверхность пор в газобетоне (рис. 5, *а*, *б*).

Известно [10], что морфология гидросиликатов кальция определяется их основностью, при изменении соотношения между CaO и SiO_2 в составе гидросиликатов кальция изменяется структура новообразований. Таким образом, по изменению морфологии новообразований можно говорить о наличии на границах межфазных слоев гидросиликатов разной основности, свойства которых предопределяют физико-механические свойства силикатного газобетона.



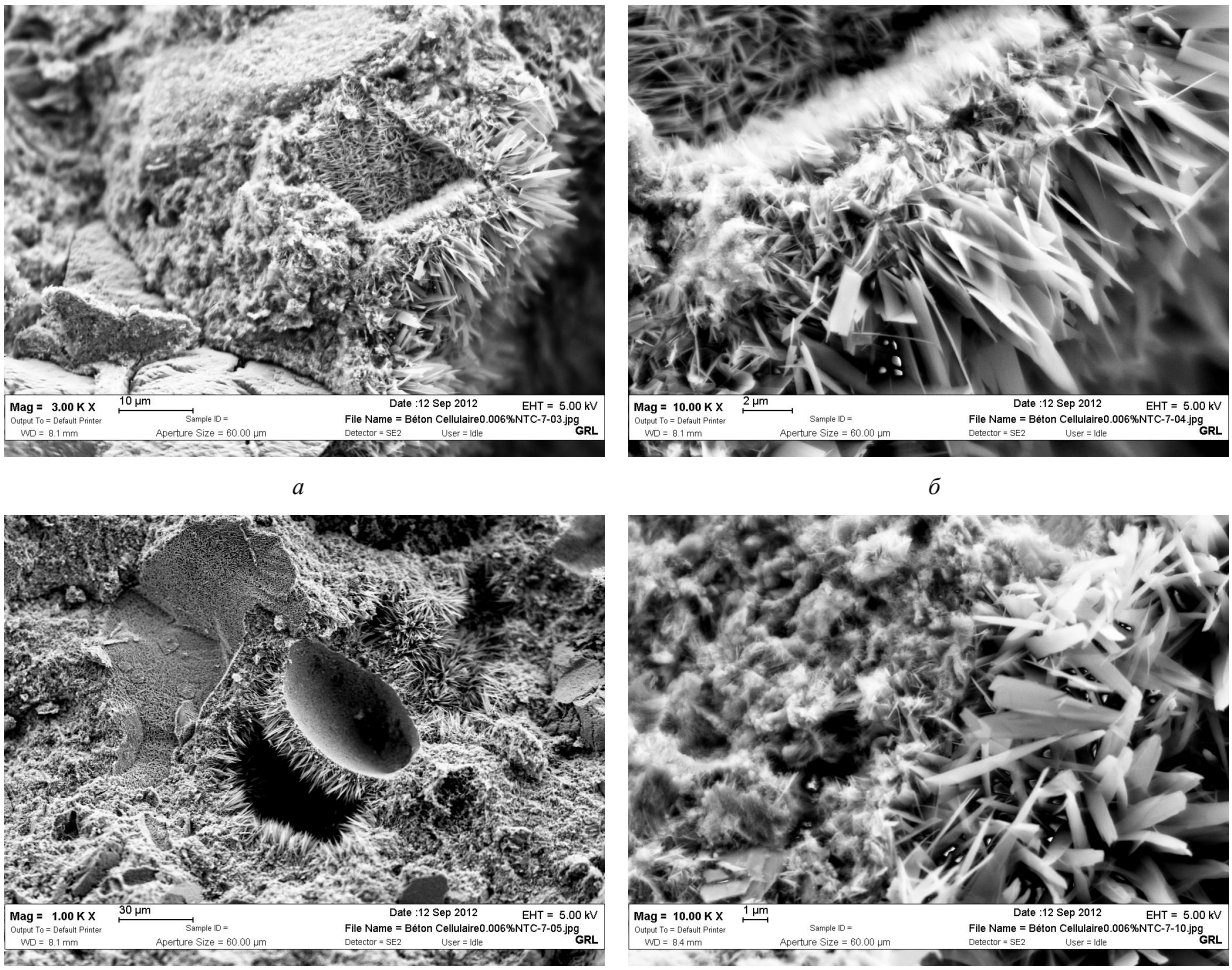
а *б*

Рис. 3. Макроструктура пор в газобетоне: *а* – без дисперсии МУНТ; *б* – модифицированном дисперсией МУНТ



а *б*

Рис. 4. Микроструктура газобетона в межпоровой перегородке без дисперсии МУНТ: *а* – микроструктура при 3 000-кратном увеличении; *б* – гидросиликаты кальция при 10 000-кратном увеличении



а *б*

в *г*

Рис. 5. Микроструктура газобетона, модифицированного дисперсией МУНТ: *а*, *в* – заполнение пор кристаллами гидросиликата кальция; *б*, *г* – структура кристаллов гидросиликатов кальция при 10 000-кратном увеличении

Для подтверждения изменения минералогии новообразований при модификации силикатного газобетона дисперсией МУНТ проводился рентгенофазовый анализ образцов газобетона контрольного и модифицированного составов. Рентгеновский спектр контрольного состава (рис. 6, *а*) показал отражения, соответствующие тоберморитy 11,3 Å $5CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}5H_2O$ (d_α, Å = 11,27; 5,44; 3,50; 3,07; 2,98; 2,81; 1,85). Модифицированный газобетон имеет аналогичные отражения (рис. 6, *б*), однако линии отражения, соот-

ветствующие значениям (d_α, Å = 3,50; 3,07; 1,85) имеют меньшую интенсивность, а линия с d_α = 1, 98 Å увеличивается в интенсивности в 4 раза. Все это позволяет говорить о формировании наряду с тоберморитом низкоосновного гидросиликата кальция состава $2CaO{\cdot}3SiO_2{\cdot}2H_2O$ с преобладанием крупночешуйчатых радиально-лучистых агрегатов [11].

С целью подтверждения минералогии кристаллогидратных новообразований проводился микроанализ кристаллогидратов при исследовании микроструктуры на растровом электронном микроскопе. Анализу подвергалась структура межпоровой перегородки на поверхности скола (рис. 7, *а* – spectre 3) и кристаллические новообразования на поверхности пор в газобетоне (рис. 7, *а* – spectre 2). Как видно из спектров, в газобетоне преобладают гидросиликаты кальция пониженной основности с низким отношением оксидов кальция к оксидам кремния.

В газобетоне, приготовленном с добавлением дисперсии многослойных углеродных нанотрубок, формируются кристаллогидраты с повышенным содержанием оксида кальция, при этом на поверхности пор образуются кристаллы гиросиликатов кальция меньшей основности (рис. 8, *а*), чем в межпоровых перегородках (рис. 8, *б*).

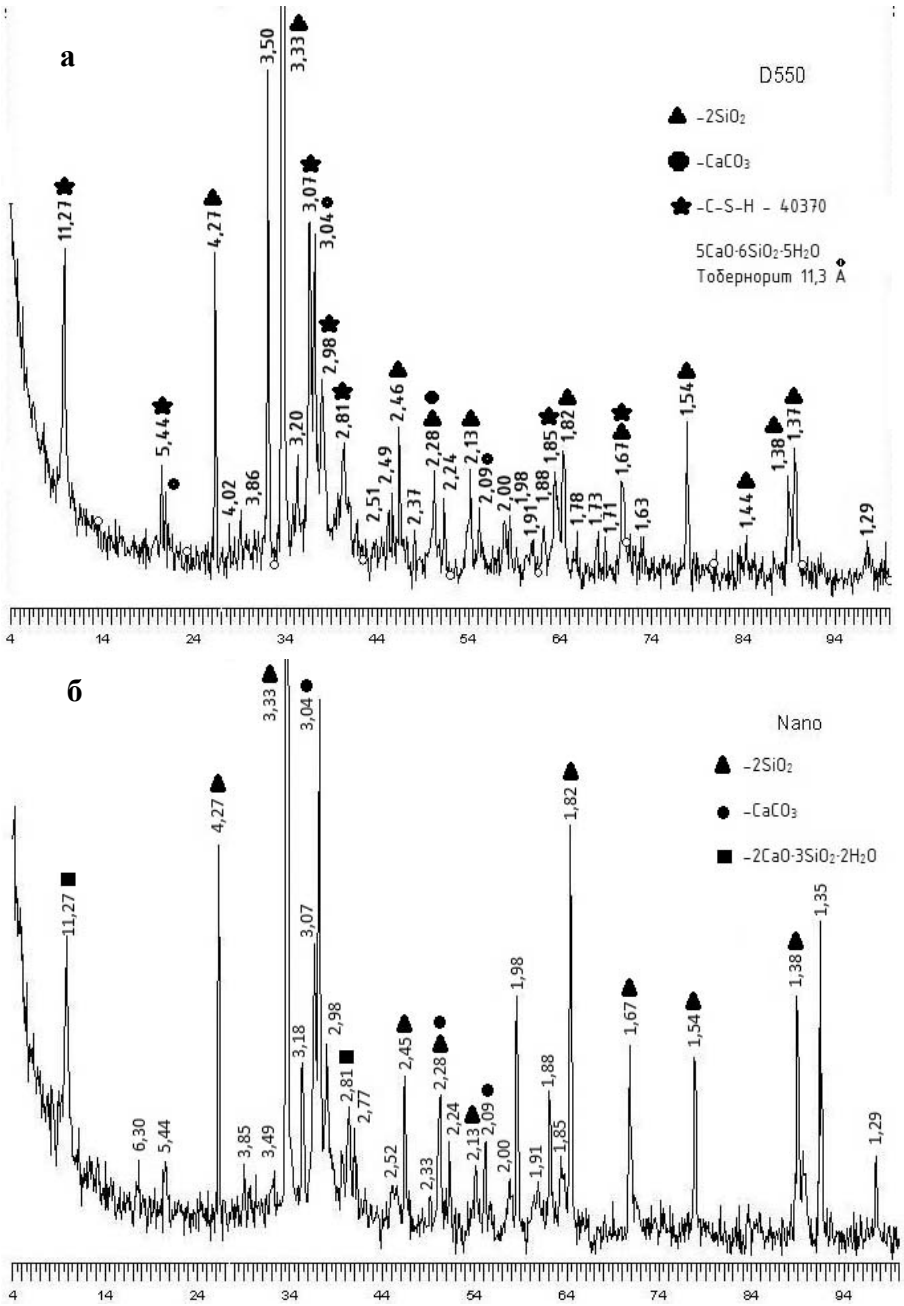


Рис. 6. Рентгеновские спектры газобетона:
а – контрольного образца; *б* – модифицированного дисперсией МУНТ

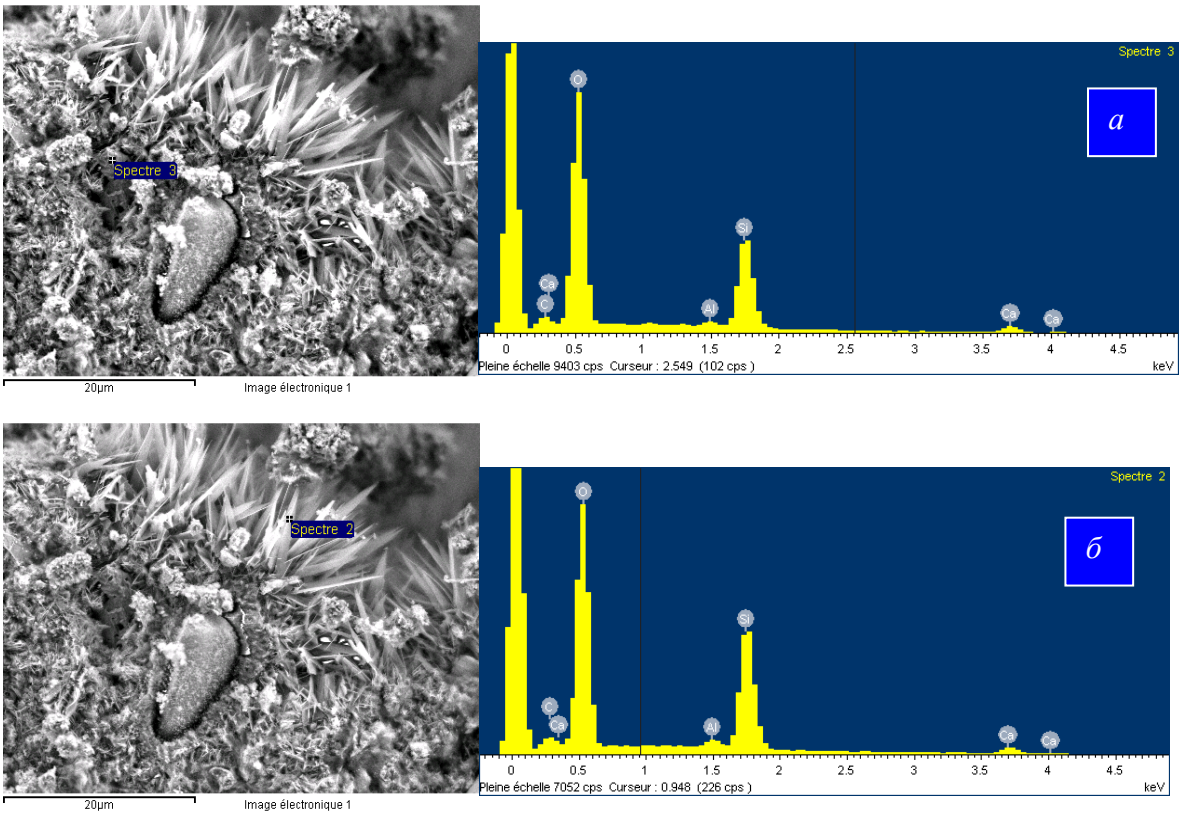


Рис. 7. Микроанализ кристаллогидратов в межпоровых перегородках контрольного состава газобетона (приготовлен без дисперсии углеродных нанотрубок): *а* – в межпоровых перегородках; *б* – на поверхности пор

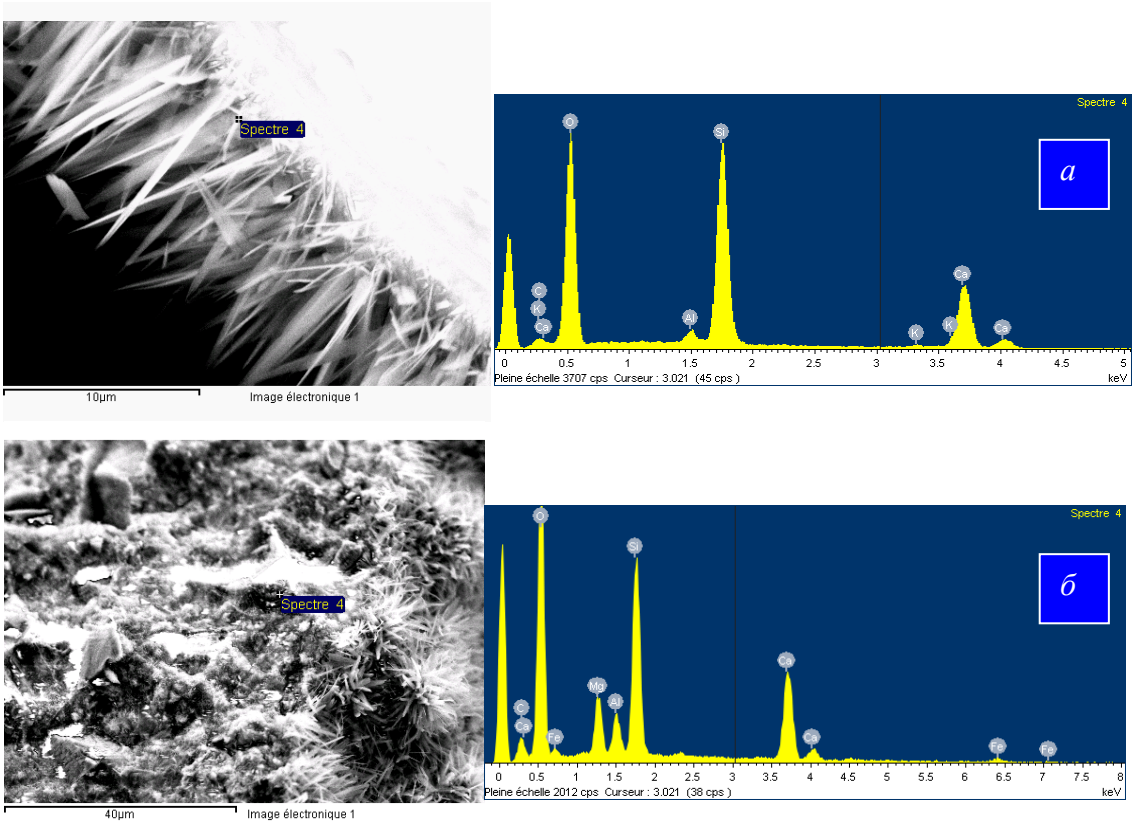


Рис. 8. Микроанализ кристаллогидратов в газобетоне, приготовленном с добавкой 0,006% многослойных углеродных нанотрубок: *а* – на поверхности пор; *б* – в межпоровых перегородках

Таким образом, применение при приготовлении газобетона дисперсий многослойных углеродных нанотрубок приводит к изменению морфологии кристаллогидратных новообразований в межпоровых перегородках с формированием гидросиликатов кальция повышенной основности.

Библиографические ссылки

1. Структуризация цементных вяжущих матриц многослойными углеродными нанотрубками / Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, И. А. Пудов и др. // Строит. материалы. – 2011. – № 11. – С. 22–24.

2. Nanobewehrung von Schaumbeton / G. Yakovlev, J. Kerienė, T. Plechanova et al. // Beton- und Stahlbetonbau. – 2007. – Vol. 102, Iss. 2. – Pp. 120–124.

3. *Sanchez, F, Sobolev, K.* Nanotechnology in concrete – A review // Construction and Building Materials. – 2010. – Vol. 24, Iss.11, Nov. – Pp. 2060–2071.

4. *Abu Al-Rub, R. K., Ashour A. I., Tyson B. M.* On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites // Construction and Building Materials. – 2012. – Vol. 35. – Pp. 647–655.

5. Influence of amorphous nanodispersive SiO_2 additive on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete / A. Laukaitis, J. Kerienė, M. Kligys, D. Mikulskis, L. Lekūnaitė // Materials Science (Medžiagotyra). – 2010. – Vol. 16, Nr 3. – Pp. 257–263. – URL: http://www.ktu.lt/lt/mokslas/zurnalai/medz/medz0-102/13%20Construction...%28pp.257-263%29.pdf (дата обращения: 23.11.2012).

6. Influence of mechanically treated carbon fibre additives on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete / A. Laukaitis, J. Keriene, M. Kligys, D. Mikulskis, L. Lekunaite // Construction and Building Materials. – 2012. – Vol. 26, Iss. 1. – Pp. 362–371.

7. Influence of fibrous additives on properties of aerated autoclaved concrete forming mixtures and strength characteristics of products / A. Laukaitis, J. Kerienė, D. Mikulskis, M. Sinica, G. Sezemanas // Construction and Building Materials. – 2009. – Vol. 23, Iss. 9. – Pp. 3034–3042.

8. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками / Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, А. Корженко и др. // Строит. материалы. – 2011. – № 2. – С. 47–51.

9. *Korzhenko A., Havel M., Gaillard P., Yakovlev G. I., Pervuchin G. N., Oreshkin D. V.* Procede D'introduction de nanocharges carbonees dans un inorganique durcissable. Patent N0. 2 969 143. C 04 B 16/12 (2012.01), C 04 B 28/00. Bulletin 12/25 pub. 22.06.12.

10. *Stark J., Möser B., Eckart A.* Neue Ansätze zur Zementhydratation. T. 1 // ZKG International. – 2001. – Vol. 54. – Nr 1. – S. 52-60. – URL: http://www.zkg.de/100/media/downloads/2001/2001-01-052.pdf (дата обращения: 23.11.2012).

11. *Горшков В. С., Савельев В. Г., Абакумов А. В.* Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: Структура и свойства : справ. пособие. – М. : Стройиздат, 1994. – 584 с.

* * *

G.I. Yakovlev, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
J.R. Kerienė, Professor, Vilnius Gediminas Technical University, Lithuania
I.S. Maeva, PhD in Engineering, Associate Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
D.R. Hazeev, Post-graduate, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
I.A. Pudov, Post-graduate, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

Influence of multi-walled carbon nanotube dispersions on structure of autoclaved silica aero concrete

The research shows the influence of multilayer carbon nanotubes on the structure and properties of autoclaved silica aero concrete.

Keywords: multilayer carbon nano-tubes, autoclaved aero concrete, calcium hydrosilicates, new formation morphology

Получено: 14.11.12