УДК 691.421.24

Г. И. Яковлев, доктор технических наук, профессор;
И. С. Полянских (Маева), кандидат технических наук, доцент;
А. В. Шайбадуллина, аспирант;
А. Ф. Гордина, магистрант;
Т. В. Бочкарева, студентка;
Е. А. Зайцева, студентка
Ижевский государственный технический университет
имени М. Т. Калашникова

ПЕРСПЕКТИВЫ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Рассмотрены возможные перспективы применения многослойных углеродных нанотрубок в качестве наномодифицирующих добавок при производстве керамических изделий, в частности керамического кирпича.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, керамические материалы, стабилизация суспензий

Керамические строительные материалы имеют огромный потенциал в повышении механических характеристик за счет направленного изменения структуры керамического черепка при модификации ее протяженными углеродными наносистемами. Углеродные нанотрубки (рис. 1) рассматриваются как перспективный материал для создания композитов благодаря особенностям строения (соотношение длина / диаметр может достигать нескольких сотен), химической инертности и повышенным механическим характеристикам [1, 2].

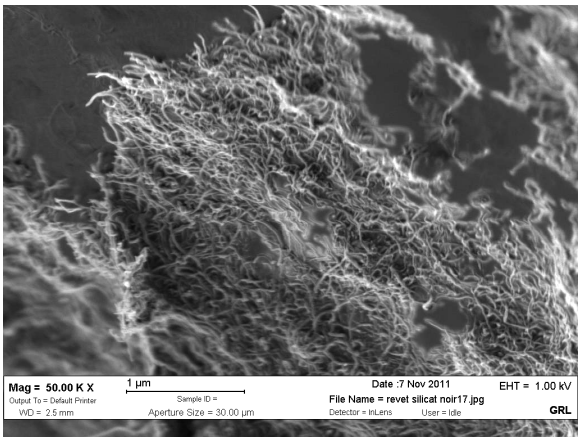


Рис. 1. Общий вид многослойных углеродных нанотрубок в среде карбоксиметилцеллюлозы

Однако существует ряд проблем, ограничивающих использование углеродных нанотрубок при производстве керамики [3]. В первую очередь, это сложность разделения пучков нанотрубок и их равномерного распределения по объему шихты. Влияние углеродных нанотрубок на процесс спекания и микроструктуру получаемого материала детально не изучено. Известно также, что при температурах свыше 600 °С углеродные нанотрубки подвергаются окислению при доступе кислорода (рис. 2), что требует при обжиге керамики, модифицированной углеродными нанотрубками, восстановительной среды для исключения выгорания нанотрубок.

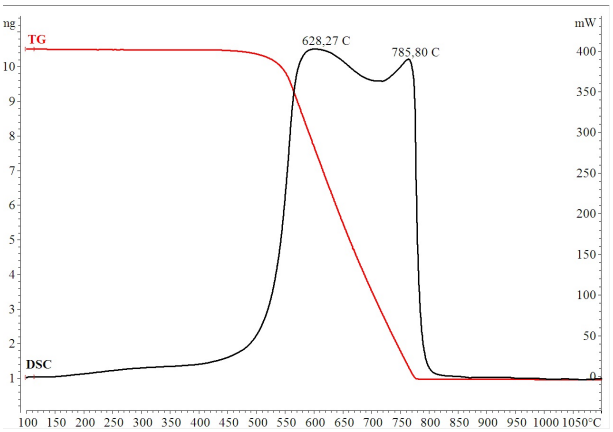


Рис. 2. Кривые ДСК-ТГ углеродных нанотрубок в окислительной среде

В качестве модифицирующей добавки могут быть использованы многослойные углеродные нанотрубки Graphistrength^{TM} фирмы «Arkema», которые состоят из нескольких слоев с внешним диаметром от 10 до 15 нм, длиной от 1 до 15 мкм и средней плотностью 50–150 кг/м^3 (рис. 1). Благодаря высокоразвитой поверхности углеродных нанотрубок, составляющей зачастую 300 м^2/г, появляется возможность создания водных дисперсий с относительно большим количеством поверхностных функциональных групп [4]. При синтезе они объединяются в клубки или гранулы, размеры которых могут достигать 400–900 мкм, обладая при этом высокой поверхностной энергией. При этом частицы трудно разделяются на отдельные нанотрубки в водной дисперсионной среде и требуют специальных технологий по их диспергации.

Главная задача при работе с углеродными нанотрубками – дезинтеграция пучков и крупных агломератов, возникающих при синтезе, и обеспечение их стабилизации в водной суспензии и устойчивости суспензий нанотрубок при хранении.

Для стабилизации суспензий с наноструктурами используются различные поверхностно-активные вещества, молекулы которого адсорбируются на

© Яковлев Г. И., Полянских (Маева) И. С., Шайбадуллина А. В., Гордина А. Ф., Бочкарева Т. В., Зайцева Е. А., 2013

межфазной границе твердое тело – жидкость, окружая отдельные нанотрубки и их пучки. При адсорбции ПАВ на поверхности нанодисперсных частиц поверхностное натяжение уменьшается, при этом чем плотнее упаковка ПАВ на поверхности, тем больше снижение поверхностного натяжения.

В технической литературе приведены исследования [5], в которых показано, что минеральные матрицы способны повысить свою прочность до 2–3 раз при введении в состав композитов углеродных наносистем в пределах 0,0024 % от массы вяжущего. Основной причиной несоответствия результатов у разных исследователей является недостаточная степень диспергирования углеродных нанотрубок, так как изначально, из-за повышенной активности, при их синтезе, они сворачиваются в сферические гранулы.

Введение дисперсий углеродных нанотрубок в состав минеральных матриц приводит к ее структурированию с формированием новообразований повышенной плотности и прочности [6]. Изменения морфологии новообразований приводят к существенному повышению механической прочности минеральных композиций, модифицированных сверхмалыми количествами нанотрубок (в пределах 0,01–0,006 % от массы матрицы). Причины столь радикального изменения свойств модифицированных цементных композитов кроются в состоянии межфазного слоя в композиционном материале на границе между поверхностью частиц минерального каркаса и вяжущей матрицы.

Проблема окисления нанотрубок при обжиге керамики [7] может быть решена за счет использования восстановительной среды при спекании или использованием шихты при производстве конструкционной керамики [8], которая способна вытеснить кислород при выделении продуктов термической деструкции (пары кристаллогидратной воды, оксид углерода).

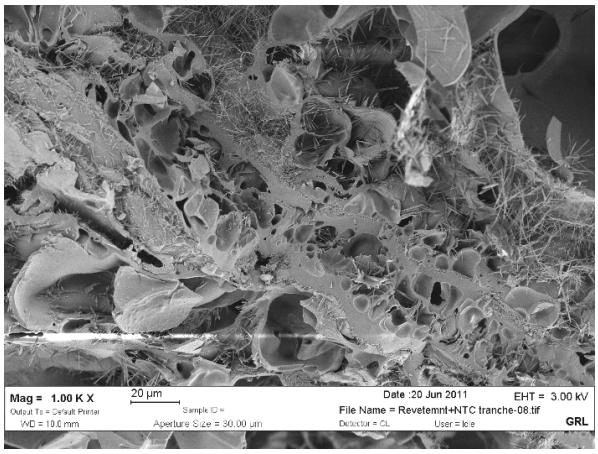
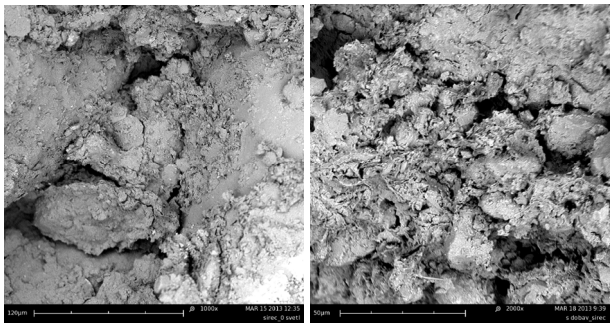


Рис. 3. Микроструктура вспученного силикатного покрытия, модифицированного углеродными нанотрубками

Эксперименты с углеродными нанотрубками в сочетании с растворимым стеклом при воздействии высокой температуры [9] на них показывают возможность упрочнения вспученного силикатного покрытия (рис. 3), что позволяет говорить о возможности получения керамики с повышенной прочностью изделий за счет упрочнения спекаемого керамического черепка от влияния углеродных нанотрубок на первичную структуру формуемого сырца для приготовления керамики.

При проведении исследований керамики, модифицированной многослойными углеродными нанотрубками, использовалась шихта с соотношением глины и песка 1:3. Многослойные углеродные нанотрубки вводились в глиняный раствор в виде 2 % водной дисперсии. Формовались образцы-кубики со стороной 20 мм на пористой подложке. Через сутки выдержки образцов в формах они высушивались при температуре 105 °С в сушильной камере в течение 24 часов. Высушенные образцы исследовались под растровым электронным микроскопом Phenom G2 и при помощи дериватографа TGA/DSC 1.

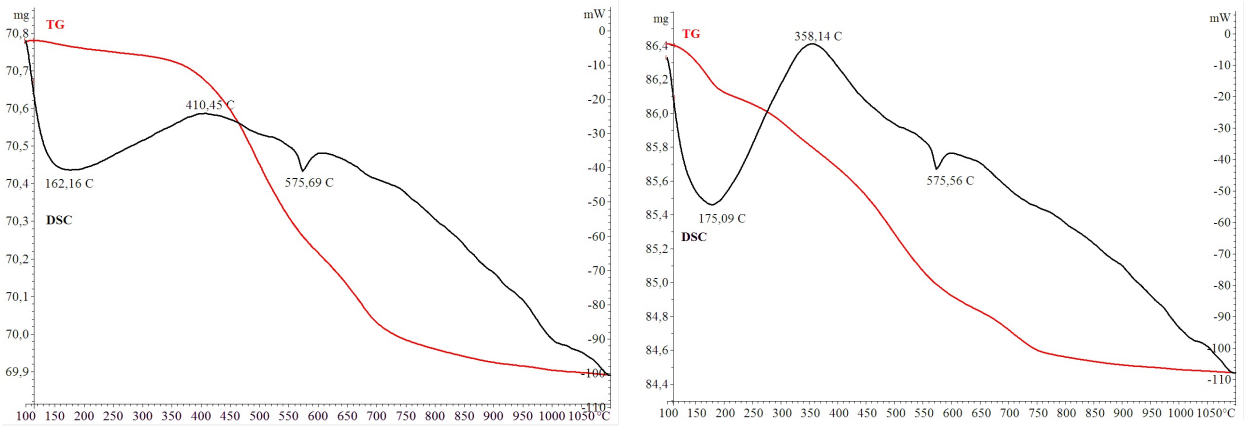


а *б*

Рис. 4. Микроструктура высушенного сырца:
а – скол без УНТ; *б* – скол с содержанием 0, 005% УНТ

Морфология новообразований в исследованной микроструктуре сырца керамики зависит от концентрации вводимых углеродных нанотрубок, при этом отмечается повышение плотности структуры образцов (рис. 4, *б*) за счет введения в состав шихты дисперсии углеродных нанотрубок.

Анализ шихты модифицированной дисперсией углеродных нанотрубок методом дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа (рис. 5, *б*), показал интенсификацию экзотермического эффекта в области температуры 360 °С, связанную с выгоранием карбоксиметилцеллюлозы, входящей в состав дисперсии. При температуре 575 °С отмечен эндотермический эффект, связанный с перестройкой кристаллической решетки кварца. Основные процессы, связанные с потерей массы образцов, стабилизируются в области температур 750 °С, при которой завершается дегидратация глинистых минералов и выгорание углерода, образующего при выгорании органики, включая ПАВ на поверхности углеродных нанотрубок.

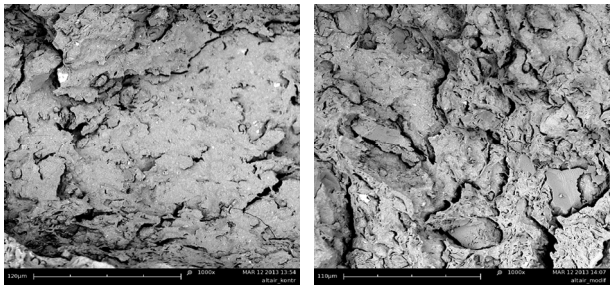


а *б*

Рис. 5. ДСК-ТГ анализ шихты: *а* – без модифицирующих добавок; *б* – с добавлением многослойных углеродных нанотрубок

Анализ механических показателей высушенного сырца и обожженной керамики показал, что введение многослойных углеродных нанотрубок в количестве 0,005 % от массы глины повышает прочность сырца с 8,3 до 10,4 кг/см^2, а прочность керамического черепка – на 8 %.

Опытно-промышленные испытания керамики, модифицированной углеродными нанотрубками, производились на заводе по производству строительной керамики «Альтаир».



а *б*

Рис. 6. Микроструктура обожженной керамики при 1 000-кратном увеличении: *а* – без добавления УНТ; *б* – с добавлением 0,006% УНТ

Анализ микроструктуры обожженной керамики показывает, что введение многослойных углеродных нанотрубок в состав керамической шихты в количестве 0,005 % существенно изменяет структуру спеченного керамического черепка. При обжиге керамики углеродные нанотрубки, улучшая спекание при небольших концентрациях, увеличивают объем аморфной фазы (рис. 6, *б*), что приводит к повышенным усадкам с образованием микротрещин. С целью сдерживания трещинообразования, которое наиболее интенсивно проявляется в области температур 570 °С в связи с преобразованием структуры кварца, объем вводимых углеродных нанотрубок может быть увеличен до 0,01 % от массы глины в составе шихты. Как видно из рис. 6, *б*, при этом достигнуто получение более однородной структуры керамики с равномерно распределенными микропорами.

Таким образом, введение углеродных нанотрубок в керамику дает возможность существенно изменять структуру формуемого сырца, при этом спекаемый керамический материал приобретает повышенные механические характеристики.

Библиографические ссылки

1. *Cho, J., Boccaccini, A. R., Shaffer, M. S. P.* Ceramic matrix composites containing carbon nanotrubes // Journal Mater Science. – Apr. 2009. – Vol. 44, Iss. 8. – Pp. 1934-1951.

2. Significance of nanotechnology in construction engineering / A. K. Rana, S. B. Rana, A. Kumari et al. // International Journal of Recent Trends in Engineering. – May 2009. – Vol 1, No. 4. – Pp. 46-48.

3. *Samal, S. S., Bal, S.* Carbon Nanotube Reinforced Ceramic Matrix Composites: A Review // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2008. – Vol. 7, No. 4. – Pp. 355-370.

4. Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts / I. Alig, P. Pötschke, D. Lellinger et al. // Polymer. – 5 Jan. 2012. – Vol. 53, Iss. 1. – Pp. 4-28.

5. Modification of cement matrixes with carbon nanotubes / G. Yakovlev, A. Lushnikova, G. Pervushin et al. // 13th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC) in Madrid, Spain, 3-8 Jule, 2011: 304, (CD).

6. Korzhenko, A.; Havel, M.; Gaillard, P.; Yakovlev, G.I.; Pervuchin, G.N.; Oreshkin, D.V. 2012. Procede D'introduction de nanocharges carbonees dans un inorganique durcissable, Patent № 2 969 143. C 04 B 16/12 (2012.01), C 04 B 28/00. Bulletin 12/25 pub. 22.06.12.

7. Carbon nanotubes as a part of novel ceramic matrix nanocomposites / A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Rousset // Ceramic International, 2000. – Vol. 26, Iss. 6. – Pp. 677-683.

8. *Mačiulaitis R., Malaiškienė Ju.* Possibilities of controlling properties and technological parameters of building ceramics. – Vilnius : Technika, 2012. – 184 p.

9. The role of carbon nanotubes in formation of silicate surface microstructure / A. V. Shaybadullina, G. I. Yakovlev, H.-B. Fisher et al. // Proceedings of the III International conference "Nano-technology for eco-friendly and durable construction", Cairo, 2011 (CD).

* * *

G. I. Yakovlev, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
I. S. Polyanskikh (Maeva), PhD in Engineering, Associate Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
A. V. Shaybadullina, Post-graduate, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
A. F. Gordina, Master's degree student, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
T. V. Bochkareva, Student, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
E. A. Zaytseva, Student, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

Perspectives of nano-modification of ceramic materials for building purposes

The paper considers the possible perspectives of applying multi-walled carbon nanotubes as modifying nano additives for ceramic products, including ceramic bricks.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, ceramic materials, stabilization of suspensions

Получено: 03.04.13