

КОМПЬЮТЕРНАЯ ЛИНГВИСТИКА

УДК 691.421.24

Ю. Н. Гинчицкая, аспирант
Т. В. Бочкарева, магистрант
ИжГТУ имени М. Т. Калашникова

МОДИФИКАЦИЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ ДИСПЕРСИЯМИ
МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В статье рассмотрено влияние многослойных углеродных нанотрубок на свойства керамики строительного назначения. Приведены результаты механических испытаний, также проанализированы снимки микроструктуры и спектры дифференциально-сканирующей калориметрии керамических образцов. Установлено, что при добавлении нанотрубок в количестве 0,005 % от массы вяжущего прочность сырца на сжатие возрастает в 2 раза, а после обжига прочность модифицированных образцов составляет более 300 % от прочности контрольных образцов.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, дисперсия, керамика, модификация.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется развитию и совершенствованию не только новых видов строительных материалов, но и традиционным материалам, например строительной керамике. Керамические строительные материалы относятся к долговечным, экологически чистым и безопасным изделиям. Однако необходимость расширения номенклатуры керамических стеновых материалов и ужесточение требований к их качеству показывают необходимость применения новых научных и технологических достижений. Кроме того, дефицит высококачественного

производственного сырья требует поиска возможностей использования глины более низкого качества.

Одним из перспективных направлений развития отрасли строительной керамики является применение модифицирующих нанодобавок. К ним относят углеродные нанотрубки (рис. 1), обладающие уникальными особенностями строения, химической инертностью и повышенными механическим характеристикам [1]. Модификация керамики подобными добавками позволяет добиться значительного повышения механических характеристик материала за счет существенного изменения его структуры.

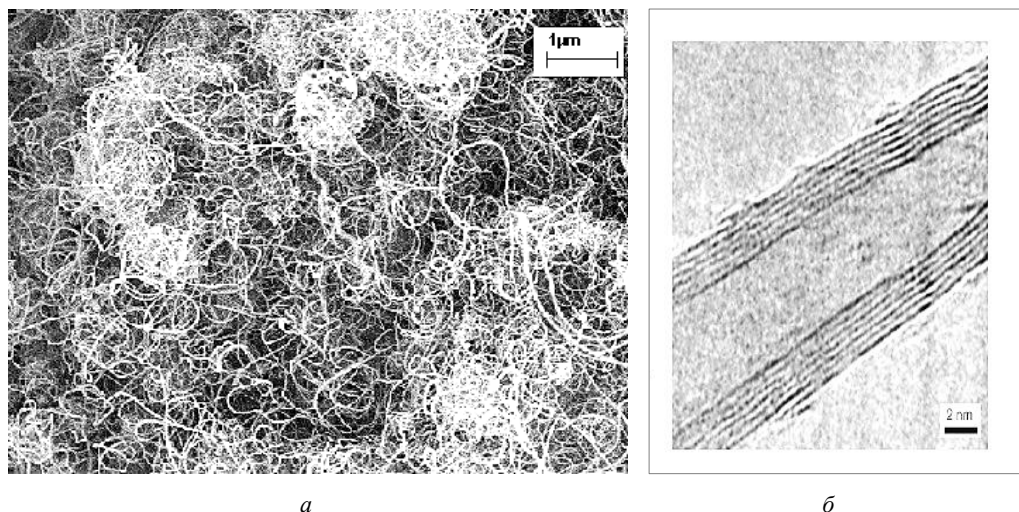


Рис. 1. Углеродные нанотрубки: а – микроструктура поверхности порошка нанотрубок; б – многослойные углеродные нанотрубки

Использование углеродных нанотрубок при производстве строительной керамики на настоящий момент ограничено рядом проблем, включающих сложность разделения пучков нанотрубок и их равномерного распределения в объеме материала [2]. Получение однородных стабилизированных водных суспензий углеродных нанотрубок, устойчивых к коагуляции, позволяет решить данную проблему.

Для стабилизации таких суспензий, как правило, используют различные поверхностно-активные вещества, молекулы которых адсорбируются на межфазной границе «твердое тело – жидкость».

Также в источнике [3] описана проблема использования окислительной среды при обжиге керамики: при температурах свыше 600 °С и воздействии кислорода нанотрубки подвергаются выгоранию. При

использовании модифицирующих углеродных наноструктур для производства конструкционной керамики необходимы обжиг в восстановительной среде или использование шихты, способной вытеснить кислород выделением продуктов термической деструкции [4].

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований использовались сырьевые компоненты кирпичного завода «Альтаир»: глина Шабердинского карьера, песок карьера АО «Средуралнатур» и древесный опил. В качестве модифицирующей нанодисперсной добавки применялись многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), в виде 2%-й суспензии Graphistrength™ MasterBatch CW 2-45 корпорации «Arkema». Внешний диаметр нанотрубок составляет 10–15 нм, длина – 1–15 мкм (рис. 1, а).

Многослойные углеродные нанотрубки вводили в состав шихты в виде водной дисперсии [5], которую изготавливали при помощи лабораторной установки, создающей гидродинамическую кавитацию взаимодействием потоков жидких сред между собой [6].

Из полученной смеси формовали образцы-кубики 20×20×20 мм на пористой подложке. Образцы выдерживались в формах сутки, после чего их высу-

шивали при температуре 105 °С в сушильной камере в течение 24 ч. После этого образцы подвергали обжигу, время обжига составляло 12 часов.

Испытания образцов на прочность проводили на гидравлическом прессе ПГМ-100 с допустимой нагрузкой 100 кН. Микроструктуру образцов исследовали при помощи растрового электронного микроскопа Phenom G2 Pure. Спектры дифференциально-сканирующей калориметрии получены на приборе DSC/TGA-1 компании Mettler Toledo в диапазоне температур 60–1100 °С.

Физико-механические испытания

Для определения влияния дисперсии МУНТ Graphistrength™ MasterBatch CW 2-45 на прочностные характеристики строительной керамики были изготовлены и испытаны образцы с содержанием МУНТ от массы вяжущего 0; 0,005; 0,01 % и дополнительно 0,006 %. На графиках (рис. 2, 3) видно, что при концентрации МУНТ 0,005 % от массы вяжущего прочность образцов после сушки возрастает в 2 раза, а после обжига – более чем в 3 раза. При больших концентрациях МУНТ прочность керамических образцов незначительно превышает прочность контрольных образцов.

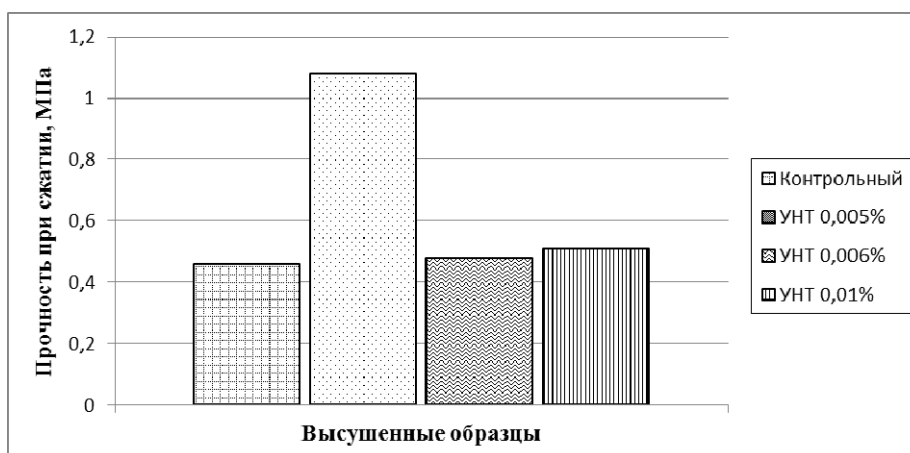


Рис. 2. Предел прочности на сжатие высушенных образцов (сырец)



Рис. 3. Предел прочности на сжатие образцов после обжига

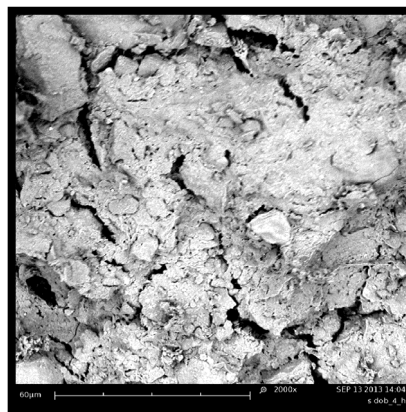
Исследование структуры и состава материала

При исследовании микроструктуры керамики отмечено уменьшение количества дефектов и общее уплотнение структуры композиций, модифицированных МУНТ (рис. 4).

Анализ микроструктуры при 2000-кратном увеличении показал, что контрольный образец содержит плохо спеченные частицы и обладает рыхлой структурой (рис. 4, а). Структурирование керамического материала углеродными нанотрубками приводит к формированию более плотного черепка.



а



б

Рис. 4. Микроструктура обожженного керамического образца: а – контрольный образец ($\times 2000$); б – образец с добавкой МУНТ ($\times 2000$)

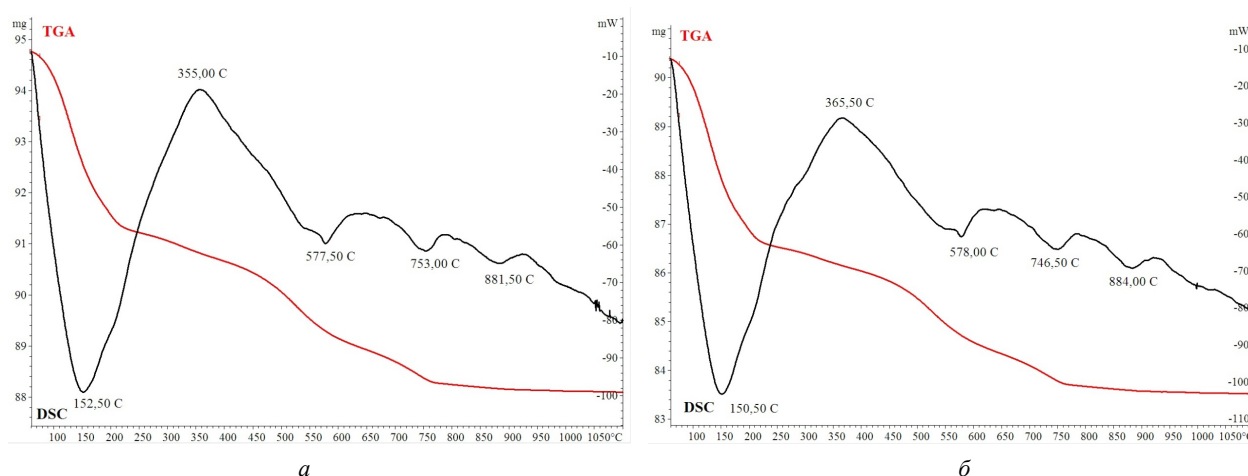


Рис. 5. Дериватограммы керамических образцов: а – без введения МУНТ; б – модифицированного МУНТ

Для объяснения полученных результатов испытаний на прочность и снимков микроструктуры был проведен термогравиметрический анализ (рис. 5) с постоянной скоростью нагрева, равной $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Эндотермический эффект, наблюдаемый на участке до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и имеющий пик в районе $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, относится к удалению кристаллогидратной воды. Потеря массы образца, модифицированного дисперсией МУНТ (рис. 4, б), на данном участке меньше, чем контрольного (рис. 4, а). Можно предположить, что вода в структуре модифицированного керамического черепка обладает лучшей связью. На участке $300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит выгорание органики в составе глины, а при $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ идет перекристаллизация кварца [7].

В области температур $1000\text{--}1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ образуется муллит, при этом происходит смещение экзотермического эффекта в область более низкой температуры.

Предположительно это дает возможность снижения температуры обжига керамики и может быть обусловлено улучшением теплообмена за счет высокой теплопроводности нанотрубок [8].

В результате проделанной работы была найдена оптимальная концентрация МУНТ для модификации керамического кирпича, установлено положительное влияние углеродных нанотрубок на структуру и прочность разработанного материала. Введение углеродных нанотрубок в керамику дает возможность существенно изменять структуру керамического материала, а также предположительно снижает требуемую температуру обжига. Таким образом, можно говорить о том, что при модификации строительной керамики углеродными нанотрубками наблюдается формирование плотного керамического черепка с улучшенными физико-механическими свойствами.

Библиографические ссылки

1. Наномодифицирование керамических материалов строительного назначения / Г. И. Яковлев, И. С. Полянских (Маева), Р. Мачюлайтис, Я. Керене, Ю. Малайшкене, О. Кизиневич, А. В. Шайбадуллина, А. Ф. Гордина // Строительные материалы. – 2013. – № 4. – С. 62–64.
2. Samal 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.
3. Peigney A., Laurent Ch., Flahaut E., Rousset A. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites // Ceramic International. – 2000. – Vol. 26. Issue 6. – Pp. 677–683.
4. Mačiulaitis R., Malaiškienė Ju. Possibilities of controlling properties and technological parameters of building ceramics. Vilnius: Technika, 2012. – 184 p.
5. Наноструктурирование композитов в строительном материаловедении: монография / Г. И. Яковлев и др. – Ижевск : Изд-во ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, 2014. – 196 с.
6. Пудов И. А., Яковлев Г. И., Лушикова А. А., Изряднова О. В. Гидродинамический способ диспергации многослойных углеродных нанотрубок при модификации минеральных вяжущих // Интеллектуальные системы в производстве. – 2011. – № 1. – С. 285–293.
7. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М. : Мир, 1978. – 527 с.
8. Наномодифицирование керамических материалов строительного назначения / Г. И. Яковлев, И. С. Полянских (Маева), Р. Мачюлайтис, Я. Керене, Ю. Малайшкене, О. Кизиневич, А. В. Шайбадуллина, А. Ф. Гордина // Строительные материалы. – 2013. – № 4. – С. 62–64.

Ginchitskaya I. N., Post-graduate, Kalashnikov ISTU
Bochkareva T. V., Master's degree student, Kalashnikov ISTU

Building stoneware's modifications by dispersions of multi-walled carbon nanotubes

The influence of multi-walled carbon nanotubes on properties of ceramics for building purposes is considered in the article. The results for mechanical tests are given; microstructure's pictures and ranges of the differential scanning calorimetry of ceramic specimens are also analyzed. It is established that at addition of nanotubes in number of 0,005% of the binder mass, the compression strength of raw material increases twice and the strength of the modified specimens after roasting makes more than 300% of the strength for the control specimens.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, dispersion, ceramic, modification.

Получено: 09.03.16