

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ БЕТОНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Бурмистров И.Н.<sup>1,2</sup>, Ильиных И.А.<sup>1</sup>, Мазов И.Н.<sup>1,3</sup>, Кузнецов Д.В.<sup>1</sup>, Юдинцева Т.И.<sup>1</sup>, Кусков К.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» Энгельсский технологический институт (филиал)

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

В данной работе представлен анализ перспектив использования гидрофилизированных углеродных нанотрубок для модификации бетонных материалов. Обоснован механизм упрочняющего действия углеродных нанотрубок и установлены их оптимальные концентрации для выбранной бетонной смеси (0.05 % вес.от массы цемента). В представленном исследовании показана возможность значительного улучшения физико-механических свойств бетонов (увеличение прочности более чем на 110%, повышение показателя трещиностойкости более чем на 80%) за счет введения в их состав гидрофильных углеродных нанотрубок совместно с поверхностно-активными веществами. Доказано возникновение синергетического эффекта от совместного введения поверхностно-активных веществ и гидрофилизированных углеродных нанотрубок. Предложены оптимальные составы комплексных модификаторов содержащих нанотрубки и поверхностно-активные вещества и выбрано рациональное количество их введения в цементную смесь (0.05 % вес.от массы цемента). Таким образом установлено, что разработанные добавки могут эффективно использоваться для создания бетонных материалов, используемых в ответственных строительных конструкциях и сооружениях.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, окисление, модификатор, бетоны

## MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE CONCRETES MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES

Burmistrov I.N.<sup>1,2</sup>, Ilinykh I.A.<sup>1</sup>, Mazov I.N.<sup>1,3</sup>, Kuznetsov D.V.<sup>1</sup>, Yudintseva T.I.<sup>1</sup>, Kuskov K.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National University of Science and Technology "MISIS"

<sup>2</sup>Engels Technological Institute (branch)Saratov State Technical University of Yu. A. Gagarin

<sup>3</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS

In this work an analysis of influence of addition of hydrophilized multiwall carbon nanotubes on the properties of composite concrete materials. The mechanism of concrete reinforcement is discussed and optimal concentration of oxidized CNTs in concrete was established. It was shown that mechanical properties of composite concrete materials can be significantly improved by addition of CNT with increase of mechanical strength by more than 110% and crack resistance more than by 80% as compared with pure concrete. Synergetic effect of increase of mechanical properties by addition of surfactant combined with CNTs was discovered. Optimal concentrations of CNTs in concrete was suggested. Investigated functional materials can be used for development of concretes for usage in special areas, such as highly-loaded constructions and buildings.

Keywords: carbon nanotubes, oxidation, modifiers, concrete

### Введение

Углеродные нанотрубки являются перспективным материалом, обладающим рядом уникальных свойств, позволяющих использовать их в качестве армирующих наполнителей для широкого спектра композиционных материалов. Многостенные углеродные нанотрубки имеют 5-30 стенок и являются широко доступным коммерческим продуктом, в особенности за рубежом (страны Европы, США, Япония). Основным методом получения многостенных

углеродных нанотрубок в настоящее время является каталитическое разложение углеводородов различного типа, вследствие чего такие УНТ могут быть получены в промышленных масштабах относительно дешевыми способами, что обуславливает постоянно расширяющиеся области их применения в различных отраслях промышленности.

Необходимо отметить, что повышение рыночной доступности УНТ приводит к постоянному расширению потенциальных областей их применения в различных отраслях техники.

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является использование УНТ в качестве упрочняющей добавки в различных бетонах с целью повышения их физико-механических и эксплуатационных характеристик. В ряде работ [1,2,5] показано, что введение наноразмерных углеродных добавок (в том числе углеродных нанотрубок) в структуру композитного бетона позволяет снизить склонность к трещинообразованию и позволяет повысить прочностные показатели бетона за счет передачи нагрузки с матрицы на высокопрочные и эластичные УНТ.

Для реализации упрочняющего эффекта УНТ необходимо создать высокую адгезию гидрофильной матрицы бетона к гидрофобной поверхности нанотрубок. Повышение гидрофильности УНТ может быть достигнуто за счет их поверхностной модификации, обеспечивающей образование на поверхности УНТ полярных групп [4]. Данная задача может быть решена с использованием сравнительно простой технологии жидкофазного окисления, например, в кислотной среде. Окисленные УНТ способны к образованию стабильных дисперсий в водной среде, что позволяет достичь высокой равномерности распределения наполнителя в водной фазе и матрице.

Основной целью настоящей работы является разработка методов получения композиционных бетонов с использованием в качестве модификатора поверхностно-окисленных (гидрофилизированных) углеродных нанотрубок, а также исследование их основных физико-механических свойств.

### **Экспериментальная часть**

Для модифицирования бетонов были использованы многостенные углеродные нанотрубки производства компании Nanosyl, Бельгия (торговая марка NC7000). Средний диаметр выбранных УНТ составляет 9.5-10 нм при средней длине 1.5-3 мкм. Удельная поверхность использованных УНТ составляет 180-190 м<sup>2</sup>/г.

Предварительная поверхностная модификация УНТ проведена путем окисления в концентрированной азотной кислоте при кипячении в течение 2 часов при 20-кратном избытке кислоты [3]. Окисление проводили в двухгорлой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и контрольным термометром при температуре 100-105 °С. После

окончания процесса окисления проводили отмывку дистиллированной водой до нейтрального значения pH, продукт фильтровали под вакуумом и сушили до воздушно-сухого состояния при 60 °С (48 часов).

Процесс окисления углеродных наночастиц является одним из наиболее легко реализуемых технологических вариантов модифицирования поверхности, что является особенно важным при реализации масштабируемого процесса с целью получения продукта для массового применения.

Методика получения УНТ-модифицированных композитных бетонов заключается в следующем. Содержание УНТ (от веса цемента) в композите варьировали в пределах 0 – 0.125 %, масс. Расчетное количество модифицированных УНТ помещали в стеклянный стакан и заливали водой в объеме, необходимом для затворения образца бетона. Диспергирование УНТ в водной среде осуществляли ультразвуковой обработкой (200 Вт, 22 кГц) в течение 10 минут. При использовании дополнительного ПАВ (Sikament BV-3M), расчетное количество последнего добавляли в смесь перед диспергированием.

Полученную суспензию УНТ в воде использовали в качестве водной фазы при приготовлении образцов композитных бетонов. Состав бетонов является следующим: вода – 140 мл, портландцемент марки М500 (ГОСТ 10178-85) – 400 г, песок стандартный для испытаний цемента (ГОСТ 6139-91) – 400 г. Содержание пластификатора – 1.5 % от общего количества воды (2 мл). Полученную таким образом смесь разливали в полимерные формы для получения кубических образцов с размерами 50×50×50 мм.

Исследования предела прочности и коэффициента вязкого разрушения проводились на разрывной машине Instron 150 LX при скорости нагружения 1 мм/мин.

После определения предела прочности производилось определение коэффициента вязкого разрушения по ГОСТ 29167-91 по следующей методике:

1. на двух противоположных гранях кубических образцов с длиной ребра 5см, производились надрезы шириной 2 мм и глубиной 5 мм
2. перед началом испытаний проводились два цикла нагружения-разгружения до нагрузки, составляющей 10 % от предела прочности.
3. далее образцы нагружали непрерывно вплоть до начала распространения магистральной трещины.

### **Результаты и обсуждение**

Использование гидрофилизированных УНТ для модификации цементно-бетонных материалов имеет существенное преимущество перед применением немодифицированных углеродных материалов. Диспергирование углеродных наночастиц с полярной поверхностью (за счет введения карбоксильных и гидроксильных групп) в водной среде существенно

облегчается, образуемые при этом дисперсии обладают значительной седиментационной устойчивостью. Как следствие, распределение углеродных нанотрубок в композитном бетонном материале является в достаточной степени равномерным, что может оказывать положительное влияние на прочностные свойства материала, а также повышать его трещиностойкость за счет ограничения скорости образования и роста трещин.

Важно отметить, что использование различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в процессе получения бетонов позволяет добиться синергетического эффекта – за счет взаимодействия полярных (гидрофильных) групп углеродных наночастиц с молекулами ПАВ распределение УНТ в конечном композите значительным образом улучшено. При этом формируются кристаллы гидратной фазы меньшего размера, что оказывает положительное влияние на физико-механические свойства композита.

Установленное ранее с использованием метода кислотно-основного титрования количество функциональных групп на поверхности УНТ составляет 2.5-2.7 групп на 1 нм<sup>2</sup>, что близко к максимально возможному сходя из стерических параметров УНТ и является оптимальным с точки зрения технологичности процесса (минимизация времени операции окисления и отсутствие процессов разрушения внутренней структуры УНТ при высокой степени функционализации).

Углеродные нанотрубки обладают высоким отношением длины к диаметру, поэтому их количество, необходимое для модифицирования свойств композитного бетона, не превышает 0.2% масс. Увеличение содержания УНТ в композите может приводить к негативным последствиям вследствие агломерации УНТ в водной среде и невозможности формирования равномерного распределения в композите. Составы исследованных образцов приведены в таблице 1. На рис. 1 приведены фотографии исследуемых образцов и изображение установки для исследования трещиностойкости композитов.

Введение в композитные материалы псевдо-двумерных наполнителей большой длины, таких как углеродные нанотрубки, может как позитивно, так и негативно влиять на свойства композитов.

Таблица 1.

Составы образцов композитных бетонов, исследованных в работе.

№ образца	1	2	3	4	5	6
Бетонный состав, масс.ч.	200	200	200	200	200	200
Пластификатор, масс.ч.	-	1	1	1	1	1
УНТ, % масс от цемента	-	-	0.01	0.025	0.05	0.125

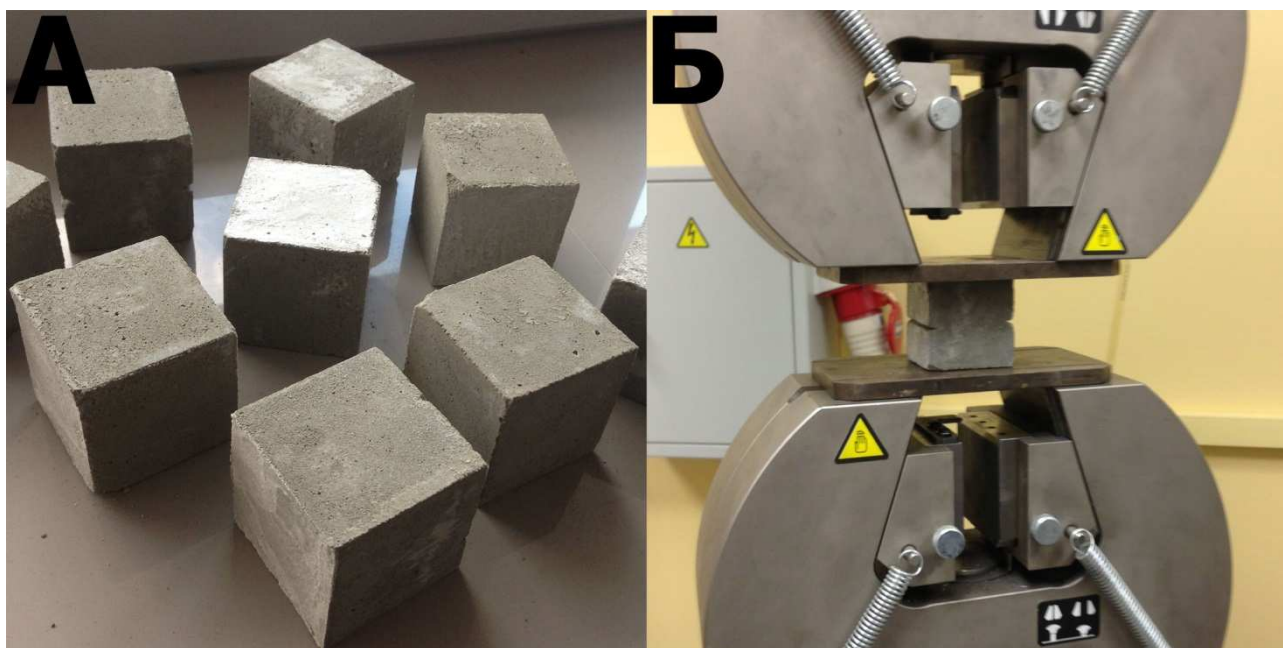


Рис. 1. А – фотографии образцов композитных бетонов, Б – установка для испытания трещиностойкости композитных бетонов.

С одной стороны, увеличение содержания углеродных нанотрубок в композите приводит к повышению его прочностных характеристик за счет армирования и возможности передачи действующей нагрузки от матрицы на высокопрочные частицы наполнителя. Кроме того, повышение количества дисперсных частиц, распределенных в матрице, способствует повышению стойкости композита к образованию трещин, а также препятствует их распространению в объеме материала.

Противоположно действующим фактором является процесс агломерации распределенных углеродных нанотрубок, приводящий к образованию слабосвязанных агрегатов, обладающих низкой механической прочностью и выступающих в роли микродефектов. Поскольку подобные образования обладают эффективным объемом существенно большим, нежели объем индивидуальных нанотрубок, их наличие в объеме цементно-бетонного композита приводит к снижению прочностных характеристик последнего за счет накопления напряжений в области инородного включения. Кроме того, значительный эффективный объем таких агрегатов УНТ приводит к тому, что основная доля УНТ заключена в относительно небольшом количестве частиц. В совокупности данные факторы могут приводить к снижению прочностных показателей композитного материала при превышении концентрации наполнителя выше оптимальной.

В таблице 2 приведены результаты испытаний физико-механических свойств композитных материалов (составы представлены в таблице 1).

## Физико-механические показатели бетонных композитных материалов, армированных УНТ.

Состав	Предел прочности при сжатии, т	Относительное изменение предела прочности при сжатии, %	Давление начала распространения трещины, т	Относительное изменение давления начала распространения трещины, %
1	4,8	0	3,2	0
2	8,0	+66,7	5,1	+62,7
3	8,9	+85,4	5,4	+68,6
4	10,3	+114,6	6,0	+87,5
5	10,3	+114,6	6,2	+93,4
6	6,8	+41,7	4,8	+50

Из приведенных данных можно видеть, что введение УНТ оказывает положительное влияние на основные физико-механические свойства композитных бетонов. Использование УНТ совместно с пластификатором имеет явный синергетический эффект, заключающийся в существенном увеличении прочностных показателей при содержании УНТ в количестве 0,01-0,05 % масс (от веса цемента). При этом содержании наполнителя наблюдаются максимальные значения предела прочности и трещиностойкости, а превышение этих концентраций приводит к снижению прочностных характеристик бетона за счет агломерации УНТ в процессе введения в бетон или в процессе схватывания последнего.

### Выводы

1. Показана возможность использования углеродных нанотрубок, модифицированных путем окисления в азотной кислоте, обладающих выраженными гидрофильными свойствами для модификации бетонов.
2. Установлено, что концентрация вводимых углеродных нанотрубок должна иметь оптимальное значение, которое в данном случае составляет 0.05 % масс (от веса цемента). При этом содержании УНТ наблюдаются максимальные значения прочностных показателей, дальнейшее повышение концентрации приводит к их снижению за счет протекания агломерации УНТ.
3. Установлено, что введение в состав бетона модификаторов, содержащих углеродные нанотрубки и ПАВ, позволяет повысить прочность на 110-115%, а трещиностойкость на 80-90%, о чем свидетельствует возрастание давления возникновения трещины. Таким образом, разработанные добавки могут быть в дальнейшем использованы совместно с химическими модификаторами (ПАВ) для создания бетонных материалов для ответственных конструкций и сооружений гражданского и дорожного строительства.

## Список литературы

1. Coleman J.N., Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites / J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y. K. Gunko // Carbon. - 2006. Vol. 44. – pp. 1624–1652.
2. Makar J.M. Carbon Nanotubes And Their Application In The Construction Proceedings/ J.J. Beaudoin // 1st International Symposium on Nanotechnology in Construction Industry (June 23-25, 2003). – Paisley, Scotland. 2003.P. 1-12
3. Mazov I. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology / V.L. Kuznetsov, I.A. Simonova, A.I. Stadnichenko, A.V. Ishchenko, A.I. Romanenko, E.N. Tkachev, O.B. Anikeeva // Applied Surface Science. – 2012. Vol. 258, №17. – pp. 6272–6280.
4. Metaxa Z.S. Carbon Nanotubes Reinforced Concrete, Nanotechnology of Concrete: The Next Big Thing is Small, SP-267/ M.S. Konsta-Gdoutos, S.P. Shah // American Concrete Institute, Farmington Hills, MI. – 2009. – pp. 11-20.
5. Yakovlev G. Modification of Construction Materials with Multi-Walled Carbon Nanotubes / G. Pervushin, I. Maeva, J. Keriene, I. Pudov, A. Shaybadullina, A. Buryanov, A. Korzhenko, S. Senkov // Procedia Engineering. - 2013. Vol. 57. – pp. 407 –413.

### Рецензенты:

Панова Л.Г., д.х.н., профессор, профессор кафедры «Химическая технология» ЭТИ (филиала) СГТУ имени Гагарина Ю.А, г.Энгельс.

Устинова Т.П., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Химическая технология» ЭТИ (филиала) СГТУ имени Гагарина Ю.А, г.Энгельс.