

УДК 6-022.532

Г.Д. ФЕДОРОВА, А.Е. САВВИНА, кандидаты техн. наук, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова; Г.И. ЯКОВЛЕВ, д-р техн. наук, И.С. МАЕВА, канд. техн. наук, Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова; С.А. СЕНЬКОВ, канд. техн. наук, Пермский государственный национальный исследовательский политехнический университет

G.D. FEDOROVA, A.E. SAVVINA, Candidates of Technical Sciences, North-Eastern Federal University of M.K. Ammosov; G.I. YAKOVLEV, Doctor of Technical Sciences, I.S. MAEVA, Candidate of Technical Sciences, Izhevsk State Technical University of M.T. Kalashnikov; S.A. SENKOV, Candidate of Technical Sciences, Perm State National Research Polytechnic University

Оценка полифункционального модификатора бетона ПФМ-НЛК в качестве сурфактанта при диспергации углеродных нанотрубок*

Estimation of the multifunctional modifier of PFM-NLK concrete as surfactant at carbon nanotubes dispersion*

Анализ результатов исследований по разработке высокопрочных высококачественных бетонов на местных заполнителях для производства монолитного бетона показал необходимость поиска новых дополнительных технологических приемов. Применение известных методов, например выбор вида заполнителей, оптимизация их зернового состава, применение пуццолановых наполнителей (цеолита, микрокремнезема и других активных минеральных добавок) или использование эффективных водоредуцирующих добавок – суперпластификатора С-3 и полифункционального модификатора бетона ПФМ-НЛК позволяет получить бетоны класса по прочности на сжатие В35–В45 [1].

Одним из новых приемов регулирования свойств бетонных смесей и бетонов является управление структурообразованием цементного бетона на наноуровне. Для регулирования свойств цементной матрицы, как показывает анализ применения нанотехнологий, наиболее перспективным является применение многослойных углеродных нанотрубок.

Анализ специальной литературы также показал, что мнение ученых о влиянии углеродных нанотрубок на повышение цементной матрицы и бетона пока неоднозначно [2–5]. Авторы работы [2] отмечают, что у цементных композитов, модифицированных УНТ, прочность выше, чем у контрольных образцов без УНТ при определенных условиях: повышение прочности наблюдается только в раннем возрасте (до 14 сут) при В/Ц=0,5 и В/Ц=0,4. В работе [3] прочность при сжатии мелкозернистого бетона, модифицированного УНТ, повысилась почти в два раза в 28 сут-возрасте, а прочность на изгиб – в 1,5 раза. Повышение прочности модифицированного УНТ цементного камня в трехсуточном возрасте в 1,9 раза, в 28 сут-возрасте – в 1,3 раза отмечают ав-

The analysis of results of researches on working out of high-strength high-quality concrete on local fillers for manufacturing of monolithic concrete has shown necessity of searching new additional processing methods. Application of known methods, for example, the choice of fillers types, optimization of their grain structure, application of pozzolanic fillers (zeolite, microsilica and other active mineral additives), use of effective water reducing additives – super softener S-3 and multifunctional modifier of PFM-NLK concrete allows to receive class concrete on compression strength of В35–В45 [1].

One of the new regulation techniques of concrete mixes and concretes behaviors is management for structurization of cement concrete on a nanolevel. The application of multi-walled carbon nanotubes is most perspective for the regulation of cement matrix properties as shows the analysis of nanotechnology application.

Analysis of the published literature has also shown that the opinion of the scientists on influence of carbon nanotubes on increase of a cement matrix and concrete is still unambiguous [2–5]. Authors of this work [2] notice that the durability of the cement composites modified by UNT is higher, than at control samples without UNT under certain conditions: durability increase is observed only at early age (till 14 days) at W/C=0,5 and W/C=0,4. Compressive strength of fine-grained concrete modified by UNT has raised almost twice at 28 day-age, and bending strength – in 1,5 times [3]. Authors of work [4] mark about increase of durability a cement stone modified by UNT at three-day age in 1,9 times, at 28 day-age – in 1,3 times. The carbon nanostructured material Taunit in number of 0,0006% from weight of cement is provided stable growth of concretes structural characteristics more than on 30% [5]. Apparently, it is possible to explain discrepancy of results different researchers by various

* Работа выполняется в рамках проекта «Разработка высокопрочного бетона, модифицированного углеродными нанотрубками, при производстве железобетонных конструкций на Севере». Регистрационный номер: 7.4868.2011.

* Work is carried out within the framework of the project «Working out of high-strength concrete modified carbon nanotubes, at manufacturing of reinforced concrete constructions in the North. Registration number: 7.4868.2011.

**Таблица 1
Table 1**

торы работы [4]. Результаты в работе [5] свидетельствуют, что углеродный наноструктурный материал «Таунит» в количестве 0,0006% от массы цемента обеспечивает стабильный рост прочностных характеристик бетона более чем на 30%. Несоответствие результатов у разных исследователей, по-видимому, можно объяснить различной степенью диспергации углеродных нанотрубок в водной дисперсионной среде.

При синтезе углеродные нанотрубки объединяются в клубки, размеры которых в среднем достигают 400–900 мкм, обладая при этом высокой поверхностной энергией. В настоящее время получены углеродные наносистемы с эффективным диаметром до 168,3 нм, с наименьшим значением диаметра 73,3 нм [6], при этом при диспергации многослойных углеродных нанотрубок применялись в качестве сурфактанта Graphistrength™ французской корпорации Arkema суперпластификатор С-3. После выдержки суспензии в течение 30 дней в результате коагуляции эффективный диаметр наносистем составил 403,7 нм, в то же время в суспензии наблюдаются отдельные нанотрубки, равномерно распределенные в объеме сурфактанта.

Можно предположить, для того чтобы изменить структуру цементной матрицы и соответственно ее свойства, диаметр нанотрубок должна быть близким к толщине слоев С–S–Н. Известно, что толщина пластинок гидросиликатов составляет около 3 нм, а размеры продуктов гидратации цемента при температуре менее 100°C колеблются в пределах 5–20 нм. Получение ультрадисперсных частиц УНТ в дисперсии и уменьшение их коагуляции и является основной трудностью в получении качественной суспензии углеродных наноструктур.

В связи с этим на начальном этапе были выполнены поисковые экспериментальные исследования по получению дисперсии многослойных углеродных трубок (далее МУНТ) с использованием в качестве сурфактанта полифункциональный модификатор бетона ПФМ-НЛК, который наиболее широко применяется в Якутии для получения бетонов повышенной прочности и морозостойкости.

Характеристики многослойных углеродных нанотрубок, использованных в эксперименте, даны в табл. 1.

Исследование на степень диспергации МУНТ на первоначальном этапе проводилось с помощью визуального анализа суспензии на предметном стекле на наличие видимых включений углеродного материала с помощью оптического микроскопа. Идеальная суспензия с углеродными нанотрубками должна иметь однородный черный цвет, без примесей. После первого этапа визуального исследования степень диспергации углеродного наноматериала в водной дисперсионной среде оценивалась путем непосредственного применения суспензии в качестве добавки в плотные цементные бетоны.

Для изготовления контрольных образцов бетона размером 10×10×10 см были использованы следующие материалы: портландцемент ЦЕМ II/A-III 32,5 Н завода «Невьянский цементник»; природный песок с $M_k=2,1$ (поставщик «Порт Сарапул»); щебень гранитный смесь фракции от 5 до 20 мм, марка по дробимости 1200 (поставщик «Качканар»).

Результаты эксперимента по оценке полифункционального модификатора бетона ПФМ-НЛК в качестве сурфактанта при диспергации многослойных углеродных нанотрубок представлены в табл. 2. Образцы твердели в камере нормально-влажностного хранения ($t=21\pm 2^\circ\text{C}$; $W_{\text{отн}}=98\%$).

Данные табл. 2 свидетельствуют, что введение в бетонную смесь полифункционального модификатора ПФМ-НЛК при одинаковой удобоукладываемости ПЗ позволяет снизить водопотребность на 29,4% по сравнению с эталонным составом (без добавки) или соответственно снижает В/Ц от 0,39 до 0,3. За счет этого прочность бетона в возрасте 28 сут повышается на 21%.

Параметры	Graphistrength C-100	Masterbatch CW2-45 (MWCNTs)
Средний диаметр, нм Average diameter, nm	10–15	10–15
Длина, мкм Length, μm	0,1–10	0,1–2
Общий объем примесей, % (после очистки) Total admixture volume, % (after cleaning)	До 10 (до 3) Till 10 (till 3)	–
Насыпная плотность, кг/м ³ Apparent density, kg/m ³	120–150	800

degree dispersion of carbon nanotubes in the water dispersive environment.

In the process of synthesis carbon nanotubes unite in the balls the average size of which reaches 400–900 μm, possessing thus high superficial energy. Now carbon nanosystems with effective diameter to 168,3 nm with the least value of diameter of 73,3 nm are received [6], thus in surfactant quality at dispersion of multiwalled carbon nanotubes Graphistrength™ of French Corporation «Arkema» superplasticizer S-3 were applied. After endurance of suspension within 30 days as a result of coagulation effective diameter of nanosystems has made 403,7 nm, at the same time separate nanotubes in regular intervals distributed in surfactant volume are observed in suspension.

One may expect that a cement matrix structure and its property can be changed, if nanotubes diameter should be close to a thickness of C–S–H layers. It is known that the thickness of plates of hydrosilicates makes about 3 nm, and the sizes of hydration products of cement at temperature less 100°C fluctuates in limits of 5–20 nm. Reception of UNT ultradisperse particles in dispersion and reduction of their coagulation is the basic difficulty in reception of qualitative suspension of carbon nanostructures.

In this connection at the initial stage of researches search experimental studies on dispersion reception of multiwalled carbon tubes (further MCNT) with use in surfactant quality the multifunctional modifier PFM-NLK of concrete which is most widely applied in Yakutia for concrete reception of raised durability and frost resistance have been executed.

The characteristics of multiwalled carbon nanotubes, used in experiment, are given in table 1.

Research of the degree dispersion of MCNT at an initial stage was made by means of visual analysis of suspension with subject glass on presence of visible inclusions of a carbon material by means of an optical microscope. Ideal suspension with carbon nanotubes should have homogeneous black color, without impurity. After the first stage of visual research, dispersion degree of carbon nanomaterial in the water dispersive environment was estimated by direct application of suspension as an additive in dense cement concrete.

Following materials have been used for control samples manufacturing of concrete with the size of 10×10×10 cm: portland cement CEMII/A-III 32,5 N «Neviansky Tsementnik» plant; natural sand with $M_k=2,1$ (the supplier «Port Sarapul»); a mixture of granite chip of fraction from 5 to 20 mm, crushing mark «1200» (the supplier «Kachkanar»).

Results of experiment according to the multifunctional modifier of PFM-NLK concrete as surfactant quality at multiwalled carbon nanotubes dispersion are presented in table 2. Samples hardened in the concrete moist room storage ($t=21\pm 2^\circ\text{C}$, $W_{\text{rel}}=98\%$).

As table 2 shows, inclusion into concrete mixture of multifunctional modifier PFM-NLK in comparison with the standard (structure without additive) at identical workability of P3 allows to lower the water requirement on 29,4% in com-

Таблица 2
Table 2

Вид состава Mix type	Характеристика состава Mix characteristic	Номер серии образцов Sample series number	Марка бетонной смеси по удобоукладываемости Concrete mix workability mark	Плотность бетона, кг/м ³ Concrete density, kg/m ³	Прочность бетона, R ₂₈ , МПа / % от прочности эталона Concrete density, R ₂₈ , МПа / % of standard density	
					серии series	средняя mean
Эталон Standard	Ц (C) = 570 кг/м ³ ; В/Ц (W/C) = 0,39	1	ПЗ (P3)	2586	34,7	30,6/100
		3	ПЗ (P3)		26,5	
Контрольный Control	Ц (C) = 570 кг/м ³ ; В/Ц (W/C) = 0,39; 0,006% MWCNTs	2	ПЗ (P3)	2640	28,5	28,5/93
Контрольный Control	Ц (C) = 570 кг/м ³ ; В/Ц (W/C) = 0,3 0,7% ПФМ-НЛК	1	ПЗ (P3)	2576	36,6	36,9/121
		2	ПЗ (P3)	2582	37,2	
Исследуемый Research	Ц (C) = 570 кг/м ³ ; В/Ц (W/C) = 0,3 0,006% MWCNTs + 0,7% ПФМ-НЛК (PFM-NLK)	1	ПЗ (P3)	2528	44,8	39,6/129
		2	ПЗ (P3)	2568	37,9	
		3	ПЗ (P3)		36,1	
Контрольный Control	Ц (C) = 570 кг/м ³ ; В/Ц (W/C) = 0,3 0,006% MWCNTs + 0,7% С-3	3	ПЗ (P3)		40	40/131

Прочность бетона с добавкой 0,006% MWCNTs + 0,7% ПФМ-НЛК выше прочности бетона без добавок на 29%, а с добавкой 0,006% MWCNTs + 0,7% С-3 – на 31%. В целом полученные результаты сопоставимы с данными других исследователей.

Дополнительное введение суспензии МУНТ в бетонную смесь с пластифицирующей добавкой (модификатор бетона ПФМ-НЛК или суперпластификатор С-3) на удобоукладываемость бетонной смеси не оказывает влияния, при этом прирост прочности бетона в проектном возрасте составляет 8–10%.

Положительные результаты о возможности применения модификатора ПФМ-НЛК в качестве сурфактанта при диспергации MWCNTs подтверждаются результатами изучения микроструктуры цементной матрицы бетона с помощью растровых электронных микроскопов FEI Quanta 200, XL 30 ESEM-FEG фирмы PHILIPS и JSMJC 25S фирмы «JEOL».

Структурирование цементной матрицы после введения дисперсии углеродных нанотрубок в сочетании с полифункциональным модификатором ПФМ-НЛК приводит к формированию высокоплотных образований толщиной от 1 до 5 мкм (рисунок, а). При этом микроструктура в промежутках между плотными агрегатами новообразований характерна формированием кристаллогидратов повышенной плотности (рисунок, б), что приводит к увеличению плотности всей структуры модифицированного цементного бетона дисперсией УНТ с полифункциональным модификатором ПФМ-НЛК.

Проведенный рентгеновский микроанализ элементного состава структурированного слоя цементной матрицы на поверхности твердой фазы показал изменение соотношения между содержанием атомов кремния и кальция по толщине слоя [3].

По мере отдаления от граничного слоя нарастает интенсивность пиков, соответствующих атомам кремния. На границе между твердой фазой и цементной матрицей отмечено существенное повышение интенсивности пиков, соответствующих атомам кальция, что позволяет говорить о повышении основности гидросиликатов кальция. Следовательно, можно говорить об изменении не только морфологии гидросиликатов кальция, но и о наличии на границах межфазного слоя гидросиликатов разной основности.

comparison with reference structure (without additive) or accordingly reduces introduction W/C from 0,39 to 0,3. By means of it the durability of concrete in 28 days-age raises on 21%. Durability of concrete with additive of 0,006% MWCNTs + 0,7% PFM-NLK is higher than durability of concrete without additives on 29 %, and with additive of 0,006 % MWCNTs + 0,7% S-3 – on 31%. As a whole the received results are comparable to the data of other researchers.

Additional inclusion of suspension MWCNT into concrete mixture with plasticizing additive (PFM-NLK concrete modifier or supersoftener S-3) on concrete mixture workability doesn't influence, thus the gain of durability of concrete at design age makes 8–10%.

Positive results about possibility of PFM-NLK modifier application as surfactant at MWCNTs dispersion prove by results of microstructure studying of cement matrix of concrete by means of raster electronic microscopes FEI Quanta 200, XL 30 ESEM-FEG of PHILIPS firm and JSM JC 25S of «JEOL» firm.

The structurization of a cement matrix after inclusion of carbon nanotubes dispersion in combination with multifunctional modifier PFM-NLK leads to forming of high density formations with thickness from 1 to 5 μm (fig. 1, a). Thus the microstructure in intervals between dense units of new growths is characteristic formation of crystalline hydrates of raised density (fig. 1, b) that leads to increase in density of all structure of modified cement concrete dispersion UNT with multifunctional modifier PFM-NLK.

Carried out X-ray microanalysis of element structure of cement matrix structured layer on a surface of firm phase has shown change between the maintenance of atoms of silicon and calcium on a layer thickness [3].

The intensity of the peaks corresponding to atoms of silicon increases in process of distance from a boundary layer. There is an essential increase of intensity of the peaks corresponding to atoms of calcium on the border between firm phase and cement matrix, that allows to speak about increase of basicity of hydrosilicates of calcium is noticed. Thus, it is possible to speak about change not only morphology of hydrosilicates of calcium, but also about presence on borders of an interphase layer of hydrosilicates of different basicity.

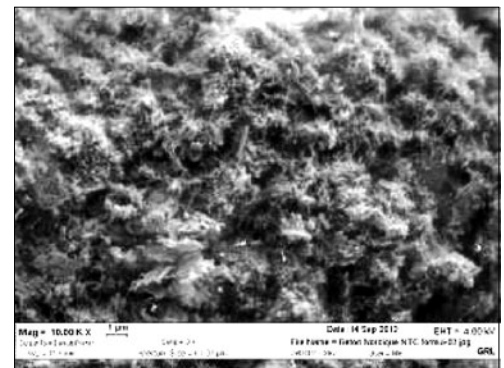
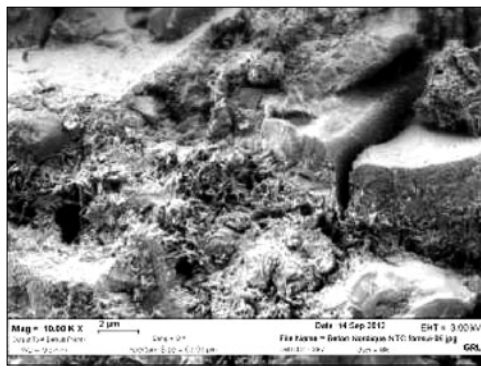
Thus, on the basis of carried out experimental researches basic possibility of application of multifunctional modifier established as surfactant at multiwalled carbon nanotubes dispersion of Masterbatch CW2-45 series, produced by French

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных исследований установлена принципиальная возможность применения полифункционального модификатора в качестве сурфактанта при диспергации многослойных углеродных нанотрубок серии MasterbatchCW 2-45, выпускаемого французской фирмой Arkema. Для получения высококачественной суспензии необходимо оптимизировать эффективный средний размер диаметров многослойных углеродных нанотрубок в суспензиях с целью получения максимального эффекта по повышению прочности и регулирования темпов твердения бетонов в начальные сроки и исходя из этого оптимизировать технологические режимы получения суспензии и параметры контроля качества суспензии.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, сурфактант, дисперсия, технология, бетон, цементная матрица, микроструктура.

Список литературы

1. *Матвеева О.И., Федорова Г.Д.* Обеспечение долговечности бетонов в суровых условиях Севера // Современные инновационные технологии изысканий, проектирования и строительства в условиях Крайнего Севера: Материалы международной конференции, посвященной 50-летию создания института ОАО «ЯкутПНИИС», 8–10 августа 2012 г. Якутск: ООО «Смик-мастер Полиграфия», 2012. С. 6–16.
2. *Makar J., Margeson J., Luh J.* Carbon nanotube-cement composites – early results and potential applications // 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, Vancouver, B.C., Aug. 22–24, 2005, pp. 1–10.
3. *Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А. и др.* Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками // Строительные материалы. 2011. № 2. С. 47–51.
4. *Gabidulin M.G., Rakhimov R.Z., Khuzin A.F., Seleymanov N.M., etc.* Manufacturing technology of CNT-based nanomodifier and its effect on the strength of cement stone / Nanotechnology for ecological and long-term construction. Nanotechnology for Green and Sustainable Construction: сб. тр. IV Международной конференции (23–27 марта 2012 г., Каир, Египет). Ижевск: ИжГТУ, 2012. С. 30–34.
5. *Толчков Ю.Н., Михалева З.А., Ткачев А.Г., Попов А.И.* Модифицирование строительных материалов углеродными нанотрубками: актуальные направления разработки промышленных технологий // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2012. № 6. С. 57–66. Гос. регистр. № 0421100108. URL: <http://www.nanobuild.ru>
6. *Белов В.В., Бурьянов А.Ф., Яковлев Г.И. и др.* Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция: монография / Под общей ред. А.Ф. Бурьянова. М.: Де Нова, 2012. 196 с.



Микроструктура цементной матрицы модифицированной дисперсией углеродных нанотрубок в сочетании с полифункциональным модификатором ПФМ-НКЛ: а – структурированные фрагменты цементной матрицы; б – межфазные заполнения цементной матрицы тонкодисперсными гидросиликатами кальция

Microstructure of cement matrix modified by dispersion of carbon nanotubes in combination with multifunctional modifier PFM-NLK: a – structured fragments of cement matrix, b – interphase fillings of cement matrix by finely dispersed calcium hydrosilicates

firm «Arkema». For production of high-quality suspension it is necessary to optimize the effective average size of multiwalled carbon nanotubes diameters in suspensions for the purpose of production of the maximum effect on increase of durability and regulation of concrete hardening rates in initial terms and, thus to optimize technological modes of production of suspension and parameters of quality assurance of suspension.

Keywords: multiwalled, carbon nanotubes, surfactant, dispersion, technology, concrete, a cement matrix, a microstructure.

References

1. *Matveeva O.I., Fedorova G.D.* Durability maintenance of concrete in severe conditions of the North / Modern innovative technologies of researches, designing and construction in the conditions of the Far North: Materials of International conference devoted to the 50th anniversary of «YakutPNIIS» Institute foundation, August 8–10th, 2012. Yakutsk: Publishing house «Smik-master Polygraphy», Ltd., 2012. Pp. 6–16.
2. *Makar J., Margeson J., Luh J.* Carbon nanotube-cement composites – early results and potential applications // 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, Vancouver, B.C., Aug. 22–24, 2005, pp. 1–10.
3. *Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A., etc.* Updating of cement concrete by multiwalled carbon nanotubes // (2011), Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (2), Pp. 47–51.
4. *Gabidulin M.G., Rakhimov R.Z., Khuzin A.F., Seleymanov N.M., etc.* Manufacturing technology of CNT-based nanomodifier and its effect on the strength of cement stone / Nanotechnology for Green and Sustainable Construction: col. pap. IV Inter. conf. (March 23–27th 2012, Cairo, Egypt). Izhevsk: IzhSTU Publishing House, 2012. Pp. 30–34.
5. *Tolchkov Y.N., Mikhaleva Z.A., Tkachev A.G., Popov A.I.* Modification of construction materials by carbon nanotubes: actual directions of working out of industrial technologies // Nanotechnologies in construction: scientific Internet magazine. M.: CNT «NanoStroitelstvo». 2012. № 6. Pp. 57–66. State register. № 0421100108. URL: <http://www.nanobuild.ru>
6. *Belov V.V., Burianov A.F., Yakovlev G.I., etc.* Modification of structure and properties of building composites on the basis of calcium sulfate: monography under A.F. Burianov's general edition. M: Publishing house De Nova, 2012. 196 p.