

**Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
Инженерно-строительный институт**

На правах рукописи

Черкашин Артемий Викторович

Композитный материал на основе наноуглеродного цемента

Направление подготовки

08.06.01 Техника и технологии строительства

Код и наименование

Направленность

08.06.01_01 Строительные конструкции, здания и сооружения

Код и наименование

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы:

Черкашин Артемий Викторович

Научный руководитель: профессор, д.т.н.,

Ватин Николай Иванович

Санкт Петербург – 2018

Научно-квалификационная работа выполнена на кафедре «Строительство уникальных зданий и сооружений» Инженерно-строительного института федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Зав. кафедрой:

Коваль Олег Сергеевич, к.э.н.

Научный руководитель:

Ватин Николай Иванович,
д.т.н., профессор

Рецензент:

Костыря Галина Зосимовна,
к.т.н., заведующий отделом
«Технология строительства и
ремонта железобетонных со-
оружений», АО «ВНИИГ им.
Б.Е. Веденеева»

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В последние годы в мире сформировалось новое научно-технологическое направление, связанное с получением и применением нанодобавок в т.ч. углеродных наноструктур, которые обладают аномально высокой поверхностной энергией и мощным дисперсионным взаимодействием. Углеродные нанотрубки и углеродные нановолокна (УНТ/УНВ) хорошо известны благодаря своим поразительным механическим свойствам. Кроме того, их высокий коэффициент прочности и низкий удельный вес делают эти материалы весьма перспективным для использования в качестве микроармирования в композитах. Известно, что углеродные наночастицы (УНЧ) при введении в бетоны на основе цементных вяжущих повышают их физико-механические характеристики (повышение прочности, ударной вязкости и значительное повышение энергии, потребной для разрушения, трещино- и износостойкости). Можно полагать, что УНЧ могут оказывать влияние и на структуру воды, на особенности кристаллизации компонентов цементного камня, следствием чего и является повышение ряда эксплуатационных, а также функциональных показателей, например, электропроводность или поглощение электромагнитной волны. В обычных условиях УНТ/УНВ формируют конгломераты, благодаря сильному Ван-дер-ваальсовому взаимодействию между собой. Разделить конгломераты удастся в водной суспензии при ультразвуковом диспергировании в присутствии поверхностно-активных веществ или водорастворимых полимеров, которые препятствуют повторной агрегации нанотрубок после завершения ультразвукового воздействия. Такой набор технических решений не позволяет максимально эффективно использовать цементные композиты с равномерно распределёнными углеродными наноструктурами на практике.

Альтернативный метод внесения УНТ/УНВ из газовой фазы, а конкретно синтез наноструктур непосредственно на матричных частицах цемента за счет наличия катализатора в минеральном составе цемента, может стать

основой получения принципиально нового вида строительного материала с уникальными свойствами. Данный подход получения гибридного материала, позволит избежать таких процессов как синтез свободных наноструктур, которые кластеризуются в материале матрицы. Высокодисперсные волокнистые наполнители в цементных композициях оказывают положительное влияние на процессы структурообразования прочность наполненных бетонов и другие физико-механические и эксплуатационные свойства строительных материалов. Особое преимущество данного материала связано с очень хорошей дисперсией углеродных наноструктур у исходного цемента сразу после синтеза с сохранением описанных выше уникальных свойств без дополнительных воздействий.

Интересные свойства, приобретаемые строительными материалами на основе цемента с УНТ, могут иметь прикладное значение в области сохранения экологической безопасности: возросший в последнее время фон электромагнитного смога создает пагубную среду биосферы, поэтому имеется потребность в снижении его негативного влияния на живые организмы. В связи с этим само применение цементных материалов, которое подразумевает с одной стороны, как преграда для физического воздействия (динамическое, статическое, атмосферное), так с другой - защита от радиоволнового излучения на здоровье биоорганизмов в том числе и человека. С учетом увеличения количества базовых станций сотовой связи, электронных приборов, а также необходимости создания незаметных для радиолокации сооружений, становится всё более актуальной проблема снижения напряженности и воздействия электромагнитного поля, что является основанием для поиска и разработки методов получения качественных изделий на основе строительных материалов, способных поглощать радиоволны в широком диапазоне частот. Уже на этапе строительства это может быть реально решено внедрением композитных строительных материалов на основе функциональных наполнителей в т. ч. наноуглеродного цемента.

Образующиеся за счет техногенного или природного фактора, в частности высокотермические влияния указывают на необходимость применения стойких к данному виду воздействий строительных материалов. Показано обеспечение начальной прочности после воздействия температуры на образцы на основе нанокремнеземного цемента в отличие от контрольных образцов без данной добавки.

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы является разработка строительных композиционных материалов на основе цемента с углеродными нанотрубками, изучение характеристик их жаропрочностных и радиопоглощающих свойств, и их внедрение в производство.

Задачи исследования:

1. Анализ результатов исследований метода газофазного синтеза углеродных наноструктур.
2. Разработка установки для газофазного синтеза углеродных наноструктур на цементных частицах.
3. Исследование основных режимов синтеза углеродных нанотрубок и нановолокон на цементе.
4. Экспериментальное исследование влияния нанокремнеземного цемента на прочностные, жаропрочные и радиопоглощающие свойства цементных композитов.
5. Оценка влияния нанокремнеземного цемента на кинетику гидратации цемента.

Научная новизна

Предложено использование композитного материала на основе нанокремнеземного цемента в качестве термически стойкого.

Исследованы новые явления предложенного технического решения эффективной защиты от радиоволнового излучения людей и технических средств

строительными материалами на основе цемента с выращенными на его поверхности углеродными наноструктурами.

Диссертантом впервые:

1. Показано влияние наличия наноуглеродного цемента в комбинации с чистым цементом на параметры кинетики гидратации.
2. Применен в качестве радиопоглощающего компонента связующий материал на основе цемента с выращенными на его поверхности углеродными нанотрубками.
3. Построена зависимость влияния концентрации наноуглеродного цемента на прочность цементных композитов.
4. Показано влияние на повышение прочности материала при термическом воздействии на отвердевший цементно-песчаный раствор с применением углеродных наноструктур.

Теоретическая и практическая значимость

1. Разработаны оптимальные режимы синтеза наноуглеродного цемента в реакторе кипящего слоя, применительно к технологическим режимам в рамках промышленного производства.
2. Применение в качестве отделочных и строительных материалов наноуглеродного цемента для целей защиты от радиоволнового излучения.
3. Использование цементных композитов на основе наноуглеродного цемента в качестве жаропрочного материала в условиях повышенных температур.

Достоверность научных выводов и результатов исследования обеспечивается применением общепризнанных научных методов, стандартных методик механических испытаний материалов, в том числе с использованием электронной микроскопии, дифференциально-термического и калориметрического анализа, ультразвукового неразрушающего контроля.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы и основные положения были представлены на международных конференциях: SPBWOSCE - 2016 «SMART CITY», IV Международная научно-практическая конференция «Фундаментальная наука и технологии – перспективные разработки», International Scientific Conference Week of Science in SPbPU – Civil Engineering (SPbWOSCE-2015), V-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов, молодых учёных «Неделя науки-2015» в СПбГТИ, V Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей (г. Москва). Результаты работы представлялись в рамках программы «УМНИК» фонда поддержки инновациям по проекту «Создание цементно-углеродного материала с радиопоглощающими свойствами» (договор №7130ГУ2015 от 03.08.2015 г.). По результатам работ был получен патент на изобретение RU 2655187 C1.

Публикации

1. Akimov L.I., Ilenko N., Mizharev R., Cherkashin A., Vatin N.I., Chumadova L.I. Composite concrete modifier cm 02-10 and its impact on the strength characteristics of concrete. Applied Mechanics and Materials. Vols. 725-726. Pp. 425-430.
2. Cherkashin A.V., Pykhtin K.A., Begich Y.E., Sherstobitova P.A., Koltsova T.S. Mechanical properties of nanocarbon modified cement. Magazine of Civil Engineering.. 2017. № 4 (72). Pp. 54-61.
3. Frolov A., Chumadova L., Cherkashin A., Akimov L. Prospects of use and impact of nanoparticles on the properties of high-strength concrete. Applied Mechanics and Materials. 2014. Vols. 584-586. Pp. 1416-1424.
4. Фролов А.В., Чумадова Л.И., Черкашин А.В., Акимов Л.И. Экономичность использования и влияние наноразмерных частиц на свойства легких высокопрочных бетонов. Строительство уникальных зданий и сооружений. 2014. № 4 (19). С. 51-61.

5. Фролов А.В., Черкашин А.В., Акимов Л.И., Кольцова Т.С., Ватин Н.И., Насибулин А.Г., Толочко О.В., Чумадова Л.И. Ускорение процесса формирования структуры цементного камня с помощью углеродных наномодифицированных добавок. *Строительство уникальных зданий и сооружений*. 2015. № 7 (34). С. 32-40.
6. Akimov L., Plenko N., Mizharev R., Cherkashin A., Vatin N., Chumadova L. Influence of plasticizing and siliceous additives on the strength characteristics of concrete. *Applied Mechanics and Materials*. 2015. Vols. 725-726. Pp. 461-468.
7. Frolov A., Cherkashin A., Akimov L., Vatin N., Koltsova T., Nasibulin A., Tolochko O., Chumadova L. An impact of carbon nanostructured additives on the kinetics of cement hydration. *Applied Mechanics and Materials*. 2015. Vols. 725-726. Pp. 425-430.
8. Щербаков А.Е., Леухин С.А., Черкашин А.В. Радиопоглощающее покрытие с использованием метода 3d прототипирования. *Электроника и микроэлектроника СВЧ*. 2018. № 1 (1). С. 652-655.
9. Леухин С.А., Щербаков А.Е., Черкашин А.В. Многослойные композиционные поглотители электромагнитных волн с распределенной неоднородностью. *Электроника и микроэлектроника СВЧ*. 2018. № 1 (1). С. 656-660.
10. Черкашин А. В. Радиопоглощающие свойства цементно-углеродного материала. V Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей: сборник докладов. — СПб.: Издательство «АлитИнформ», 2015. — С. 74-80.
11. Фролов А.В., Чумадова Л.И., Черкашин А.В., Холмин М.С. Перспективы рационального применения наномодифицированных добавок к бетону. В сборнике: *Фундаментальная наука и технологии - перспективные разработки*. Материалы IV международной научно-практической конференции. 2014. Т.2. С. 131-134.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Применение нанодобавок как модифицирующих компонентов цементных композитов широко распространено в строительной промышленности и представляют большой интерес для изучения [1–4]. За счет своих размеров, которые соответствуют коллоидной степени дисперсности, наномодифицированные добавки могут управлять важнейшими свойствами цементных материалов, такими как: прочность, плотность, пластичность, морозостойкость, проницаемость, электропроводность и т.д. [5–10]. Их применение может быть оправдано технически и экономически. Известно, что использование наномодифицированных добавок может значительно уменьшать себестоимость возводимых сооружений за счет общего снижения расхода материалов, а также улучшения их свойств [11–14].

Существует множество видов нанодобавок применяемых в строительных материалах. Широко распространены модификаторы цементных композитов наночастицы оксида кремния, содержащиеся в золе уноса, которую получают в виде тонкодисперсного продукта механическим или электростатическим очищением отходящих дымовых газов при сжигании измельченного топлива (уголь, кокс) в промышленных печах на ТЭС. За счет пуццолановой активности, а также увеличения плотности межфазной переходной зоны агрегатов и матрицы связующей пасты, наночастицы SiO_2 делают бетон более водонепроницаемым, кроме того увеличиваются механические свойства и долговечность [15,16]. Широкое и всеобъемлющее изучение золы уноса позволило разработать государственный стандарт ГОСТ 25818, регламентирующий её применение в качестве минеральной добавки с целью экономии цемента, улучшения свойств бетонов и растворных смесей. Среди прочих следует выделить микрокремнезем - яркий представитель наноразмерных минеральных добавок, который обладает высокой удельной поверхностью более $12000 \text{ м}^2/\text{кг}$, имеет в своём составе аморфную фазу оксида кремния. Его, как известно, начали широко применять в бетоне во всём мире уже со второй половины 20 века. В России основными производителями микрокремнезема яв-

ляется ООО «Братский завод ферросплавов», ЗАО «Кремний», АО «Серовский завод ферросплавов», ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат», ОАО «Кузнецкие ферросплавы» [17–19]. Требования к данному материалу определены в национальном стандарте ГОСТ Р 56178. Микрокремнезем является активной добавкой, которая применяется для повышения прочности бетона и, как следствие, для снижения его стоимости за счет уменьшения содержания дорогостоящего цемента.

На сегодняшний день представляют большой интерес, и продолжает набирать популярность применение в композитах углеродных наноструктур различной аллотропной модификации: астралены, фуллерены, углеродные нанотрубки и нановолокна. Углеродные наноматериалы как добавки имеют место не только в строительных, но и в материалах электронной, радио-, электротехнике, машиностроении в композитах с медью, алюминием, полимерами и т.д. [20–24]. Принципиальным отличием углеродных нанодобавок между собой является их форма (аллотропия).

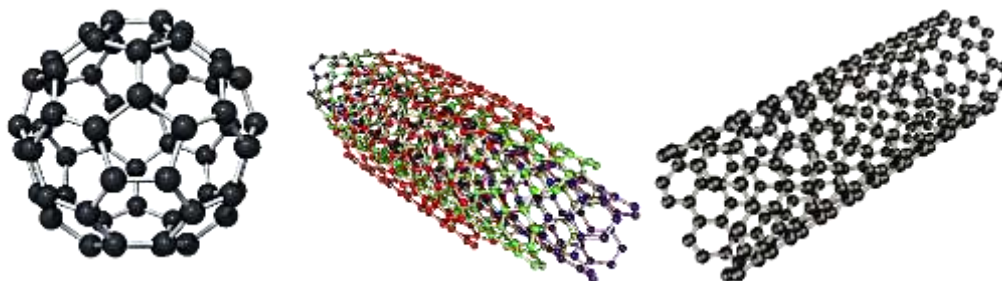


Рис. 1. Некоторые разновидности аллотропных модификаций углерода
а) фуллерены, б) многослойные углеродные нанотрубки, в) однослойные нанотрубки.

Разглядеть в саже, полученной от работы электродугового оборудования углеродные наноматериалы смогли уже в 1952 году советские ученые Л.В. Радущкевич и В.М. Лукьянович. Но, на тот момент, это случайное открытие не представило интерес и не имело последующего исследовательского развития. Их применением в составе композитов начали интересоваться с начала 70-х годов двадцатого века и изучались такими исследователями как

С. Иидзима, Т. Койяма, М. Эндо, М.Р. Предтеченский, А.Н. Пономарёв, Ваганов В. Е., Толочко О.В., Насибулин А.Г. На стадии ранних исследований, углеродные наноматериалы, в частности УНТ, показали перспективы для их всестороннего изучения, которые до сих пор не теряют своей актуальности.

За счёт высокого модуля упругости УНТ/УНВ, который достигает 1800 ГПа, и повышенного предела прочности на разрыв до 65 Па, преимущественным направлением использования УНТ/УНВ является повышение эксплуатационных и механических свойств композиционных материалов строительного назначения. Например, сверхвысокая прочность на растяжение нанотрубок делает этот материал идеальным усиливающим компонентом современных волокон и пленок с возможными применениями, среди прочего, в кабелях, поддерживающих многолетние или высотные сооружения. Такие кабели могут быть даже материалом для недавно предложенных «космических лифтов» [3].

Объекты, (предмет) и методы исследования

Объектом исследования является управление функциональными свойствами композитов на основе нанокремнеземного цемента, а предметом исследования – решение задачи получения нанокремнеземного цемента и определение его влияния на прочностные, жаропрочные и радиопоглощающие свойства цементных композитов.

Сканирующая электронная микроскопия

Визуальное исследование проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA 3 высокого разрешения, в рабочей камере которого обеспечивался вакуум $<9 \cdot 10^{-3}$ Па [25].

Калориметрический анализ

Калориметрический анализ основывается на измерении суммарного тепловыделения исследуемого образца с поддержанием изотермическом режиме работы от 20 до 200 °С с погрешностью установки рабочей температуры не более $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Для определения экзотермических процессов применялся дифференциальный автоматический калориметр ДАК1-1А. Калориметр предназначен для измерения энергии тепловыделения при процессах растворения, смачивания и гидратации, сопровождающихся скоростями тепловыделения от 10^{-6} Вт до 0,5 Дж/с. Действие калориметра основано на измерении интегрального теплового потока, идущего от ампулы с исследуемым веществом через дифференциально включенные термобатареи к массивному центральному блоку микрокалориметра [26].

Оценка радиопоглощающих свойств

Способности диссипировать электромагнитную волну определяется отражательными свойствами материала. Эти свойства показывают, какая доля падающего на образец композиционного материала электромагнитного излучения отражается в направлении детектора. Основными отражательными характеристиками является зависимость коэффициента отражения от частоты (длины волны), а также угловая зависимость падающей волны к поверхности исследуемого материала. В рамках диссертационного исследования оценка коэффициента отражения образцов НУЦ проводилась при перпендикулярном падении электромагнитной волны относительно поверхности образца [27]. Образцы для измерения представляли собой два типа прямоугольных пластин толщиной 2 мм и размерами 75,8мм на 38,3мм (для измерения в диапазоне частот 3,2 до 12,05 ГГц и от 17,44 до 37,5 ГГц), также размерами 52мм на 28мм (для измерения в диапазоне частот 12,05 до 17,44 ГГц). Схема измерительной установки представлена на рис. 2.

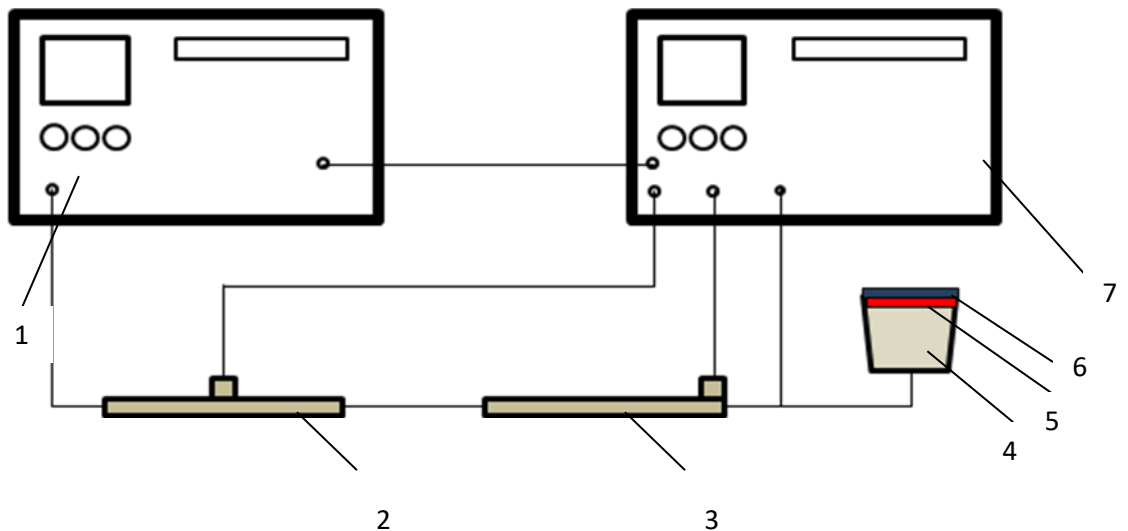


Рис.2 Схема измерительной установки определения коэффициента отражения
 1- Генератор качающейся частоты; 2 – направленный ответвитель падающей волны; 3 – направленный ответвитель отражённой волны; 4 – волноводный переход; 5 – исследуемый образец; 6 – короткое замыкание (отражательная металлическая пластина).

Калибровка производится на полностью отражающей металлической пластине (короткозамыкатель), при которой падающая волна на любой частоте полностью отражается от поверхности. Несмотря на то, что данный метод измерения имеет свои недостатки, в частности угол падения волны постоянный. В реальных условиях угол может быть различным. Кроме того ограничивается диапазон рабочих частот. Результаты измерений характеризуют исследуемый материал именно в части поглощения электромагнитной волны в толще материала, а не за счёт преломления при отражении (волна не рассеивается в пространстве).

Дифференциально-термический анализ (ДТА)

Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на постоянном измерении и сравнении температур исследуемого и контрольного образца с учетом подведенного тепла или холода. При изменении температуры в образце может возникнуть процесс изменения энтальпии (при плавлении, перекристаллизации, разложения, окисления и пр.) с выделением (поглощением)

тепла с разной скоростью. Для регистрации температур используется измерительная ячейка, принципиальная схема которой представлена на рис. 3.

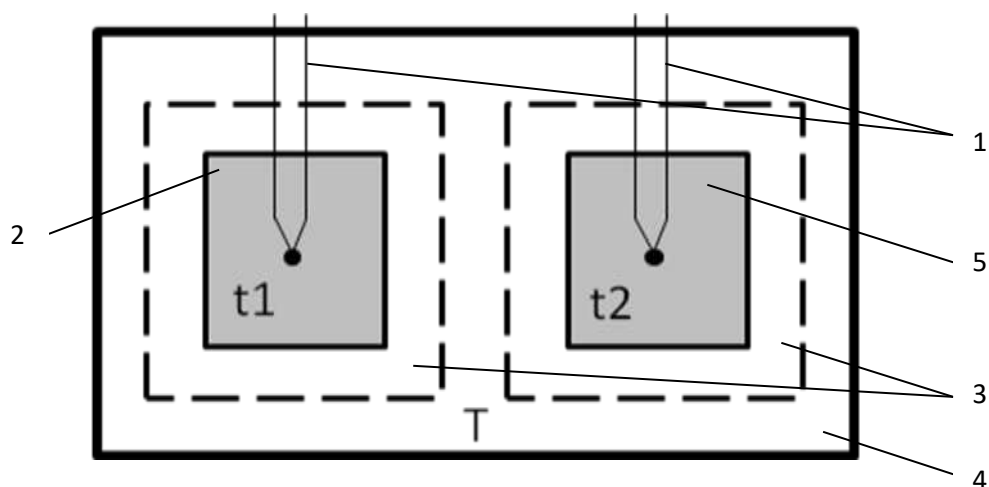


Рис. 3 Измерительная ячейка для ДТА

1- Термопары для измерения температуры контрольного и исследуемого образца; 2 – контрольный образец; 3 – контейнер для образцов; 4 – общая температурная среда; 5 – исследуемый образец.

Исследуемый и контрольный образец располагаются в симметрично расположенных контейнерах относительно всей конструкции измерительной ячейки. Термопары (1 Рис. 3) одновременно регистрируют изменение температуры образцов (t_1 , t_2) во времени при подведенной температуре (T). Эффекты, связанные с переносом тепла внутри ячейки, не учитываются, так как их действие распространяется на оба образца одинаково. В любой момент времени образец выделяет тепло dH/dt , это тепло расходуется на увеличение температуры образца, или рассеивается в окружающей среде (3, 4 рис. 3).

Ультразвуковые измерения

Ультразвуковой метод основан на измерении времени и скорости распространения ультразвуковой волны в образцах цементных композитов. В рамках работы применялось два типа измерений: сквозное и поверхностное прозвучивание. Образцы, используемые для проведения испытания, представляли собой призматические балочки квадратного сечения $4 \times 4 \times 16$ см в возрасте 28 суток выдержанные в течение всего времени твердения в водной

среде. При поверхностном прозвучивании (Рис. 4а) датчики располагались на плоскости длинной стороны образца. Расстояние между датчиками составляло 14 см. Для сквозного прозвучивания (Рис. 4б) датчики располагались на малых параллельных плоскостях балочек напротив друг друга.

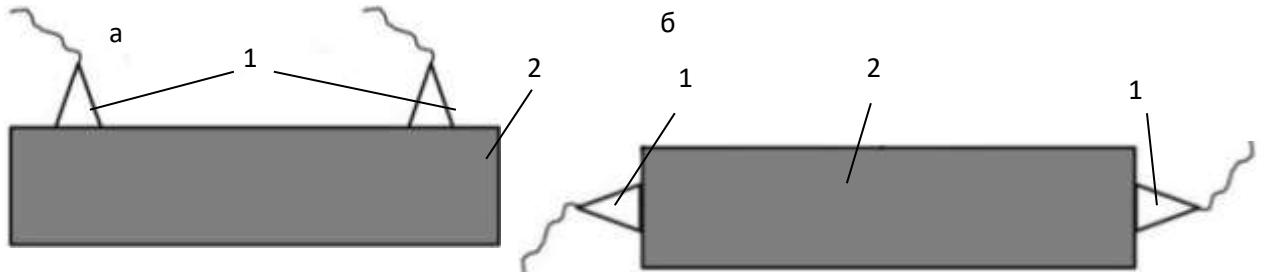


Рис. 4. Схема поверхностного (а) и сквозного прозвучивания (б) цементно-песчаных балочек

1- Измерительные датчики; 2 – исследуемая цементно-песчаная балочка

Методика определения прочностных свойств

Прочность композитных материалов заключается в определении предельного усилия, обеспечивающего разрушение испытательных образцов при статическом нагружении и неизменной скоростью и последующем вычислении напряжения.

Для проведения испытаний образцы композитных цементных материалов представляли собой балочки линейным размером 4x4x16 см и кубы с размером ребра 5 см ГОСТ 10180, которые были испытаны на оборудовании испытательно-сертификационного «ВЫСОТА» СПбПУ.

Серий образцов-балочек проходили испытания в возрасте 3, 7, 28 суток на растяжение при изгибе и сжатии.

Образцы-кубы подвергались испытанию после термического воздействия в возрасте 28 суток. Также отбраковка образцов проходила по визуальному осмотру в соответствии с ГОСТ 10180.

Предел прочности на растягивающие усилия при изгибе рассчитаны по формуле:

$$R_{\text{изг}} = \delta \cdot \frac{F \cdot l}{a \cdot b^2} \quad , \quad (1)$$

где $R_{\text{изг}}$ – прочность образцов на растягивающее усилие при изгибе, МПа;

F – предельная разрушающая нагрузка, Н;

a, b – ширина и высота поперечного сечения образца, см;

l – пролёт между опорами образца, см

δ – масштабный коэффициент.

Прочность на сжатие определялось на образцах-половинках балочек по ГОСТ 310.4.

Предельная прочность на сжатие после термического воздействия определялось на образцах кубах размером ребра 5 см по формуле:

$$R_{\text{сж}} = \frac{F}{A} \quad , \quad (2)$$

где $R_{\text{сж}}$ – предел прочности при сжатии, МПа;

F – предельная разрушающая нагрузка, Н;

A – площадь рабочего сечения образца, см².

Синтез углеродных нанотрубок/ нановолокон

Наиболее эффективным способом получения углеродных наноструктур является метод каталитического разложения углеводородов или метод газофазного синтеза. Газофазный синтез основан на разложении продуваемой через порошок или подложку, содержащую катализатор, смеси газов углеводородов при температуре 650-1000 °С. В качестве катализатора роста углеродных наноструктур может выступать железо, кобальт, никель. Для проведения синтеза катализатор может содержаться непосредственно в матричном

материале или вноситься дополнительно [28–31]. Основным преимуществом метода является, в том числе, его простота реализации, отсутствие необходимости низкого давления как, например, при дуговом разряде, лазерном или индукционном нагреве [32–34], кроме того не требуется дополнительная очистка или диспергация, которые существенно усложняют процесс синтеза.

Одним из наиболее эффективных способов получения гибридного материала является использование реактора с кипящим (псевдооживленным) слоем. Такие реакторы используют в химической промышленности для сушки, перемешивания, обжига твердых частиц различной дисперсности, позволяющей осуществлять передвижение внутри реактора. Такое движение может характеризоваться тремя состояниями:

1. неподвижный (или почти неподвижный).
2. кипящий (псевдооживленный) слой.
3. унос твердых частиц потоком.

Кипящий слой может работать в комбинации с уносом частиц потоком, ввиду их отрыва от общей массы частиц. Принципиальным отличием данного метода от синтеза в тигле является наличие возможности наибольшего поверхностного взаимодействия с матричным материалом, а также увеличения большей загрузки материала.

В работе в качестве газа несущего углерод применялся ацетилен, который каталитически разлагается и диффундирует с цементной частицей. На рисунке 5 представлена установка, разработанная автором в рамках диссертационных исследований, для синтеза углеродных нанотрубок и нановолокон на поверхности матричного материала.

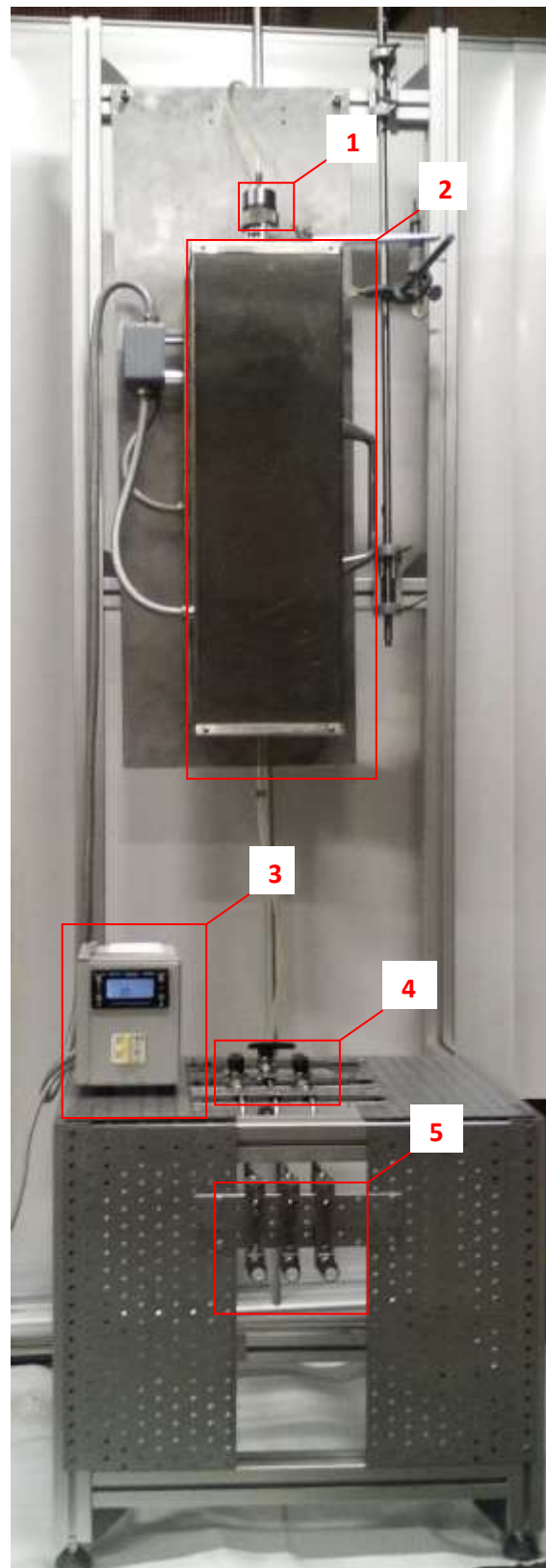


Рис.5. Установка для синтеза углеродных наноструктур.

1- Герметичная крышка с выпускным шлангом; 2 – открывающаяся вертикальная печь с установленным внутри реактором кипящего слоя; 3 - программируемый блок терморегулятора; 4 – шаровые краны; 5 – ротаметры с регулировочными кранами подачи газа.

Принципиальная схема установки представлена на Рис. 6.

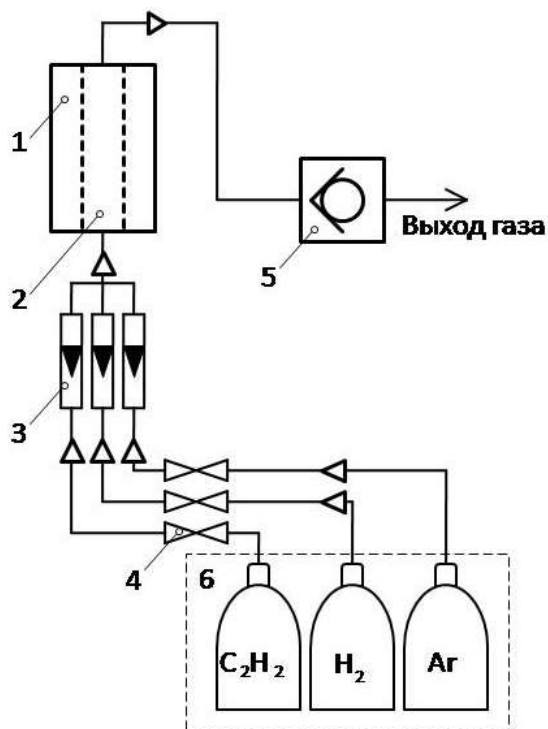


Рис. 6. Принципиальная схема установки.

Работа установки основана на смешении газов при атмосферном давлении в определенном соотношении (6) внутри реактора кипящего слоя (2), который нагревается печью (1) до температур от $550^{\circ}C$ до $1000^{\circ}C$, в зависимости от используемого матричного материала. Регулировка подачи газов осуществляется шаровыми кранами (4) и ротаметрами (3). Отработанный газ, давление которого выравнивается гидрозатвором (5), выпускается в атмосферу.

Реактор может в себе вмещать до 40 г. матричного материала (в зависимости от плотности), на котором растут УНТ и УНВ. Ввиду конической формы кварцевого реактора происходит образование псевдооживленного слоя, в связи с этим обработка газом каждой частицы происходит более равномерно.

Засыпка порошка производится через открытую верхнюю часть кварцевого реактора, который герметично закрывается крышкой с выпускным

шлангом. В нижней части реактора располагается сетчатая пробка, которая не позволяет просыпаться материалу ниже уровня реактора. Получаемый на данной установке наноуглеродный цемент представлен на рисунке 7б.

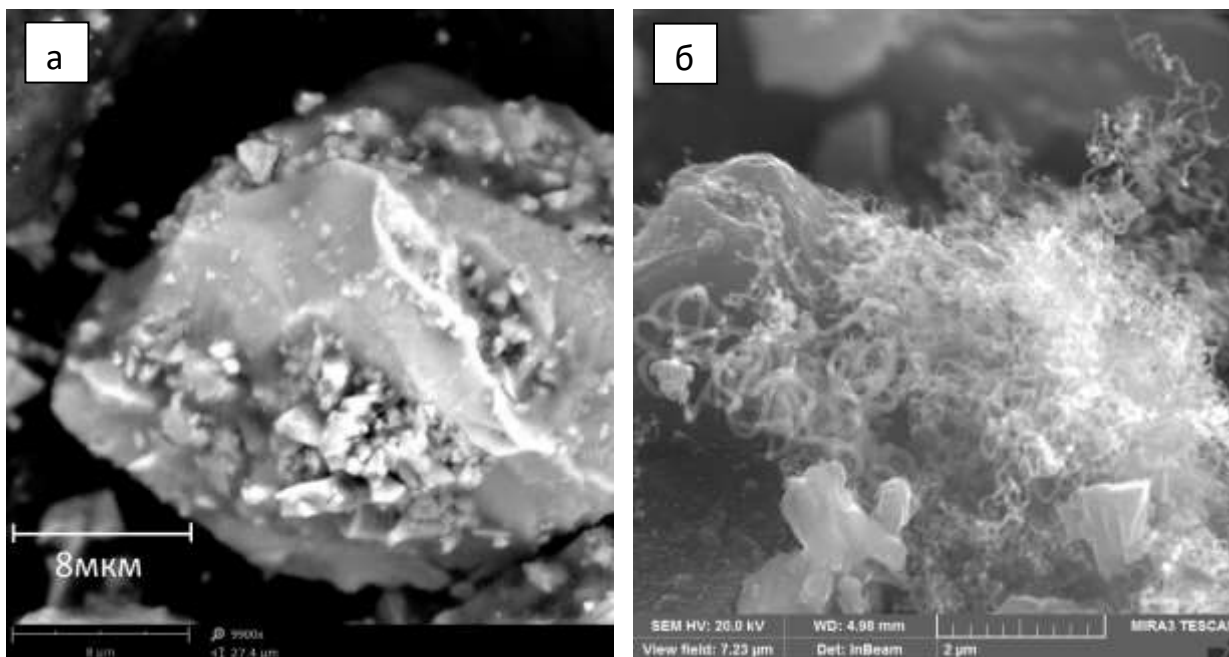


Рис. 7. Принципиальная схема установки.

а – цементная частица до обработки; б – цементная частица после обработки

Как известно, в качестве газа, который может участвовать в каталитическом разложении может быть метан, этилен, монооксид углерода, поэтому установленные ротаметры можно заменять, так как они калибруются под определённый газ.

Результаты и их обсуждение

Кинетика гидратации наноуглеродного цемента

Известное свойство экзотермической реакции во время гидратации цемента на феноменальном уровне позволяет характеризовать кинетику гидратации цемента. Удельное тепловыделения гидратации цемента, который содержал различные добавки: гиперпластификатор Pentaflow AC, микрокремнезем марки МКУ-85, а также НУЦ полученный синтезом в различных газовых средах НУЦ-1 - C_2H_2/CO И НУЦ-2 – C_2H_2/H_2 (см. Рис. 8). Значение концентрации добавок указано в процентном соотношении от массы чистого цемента.

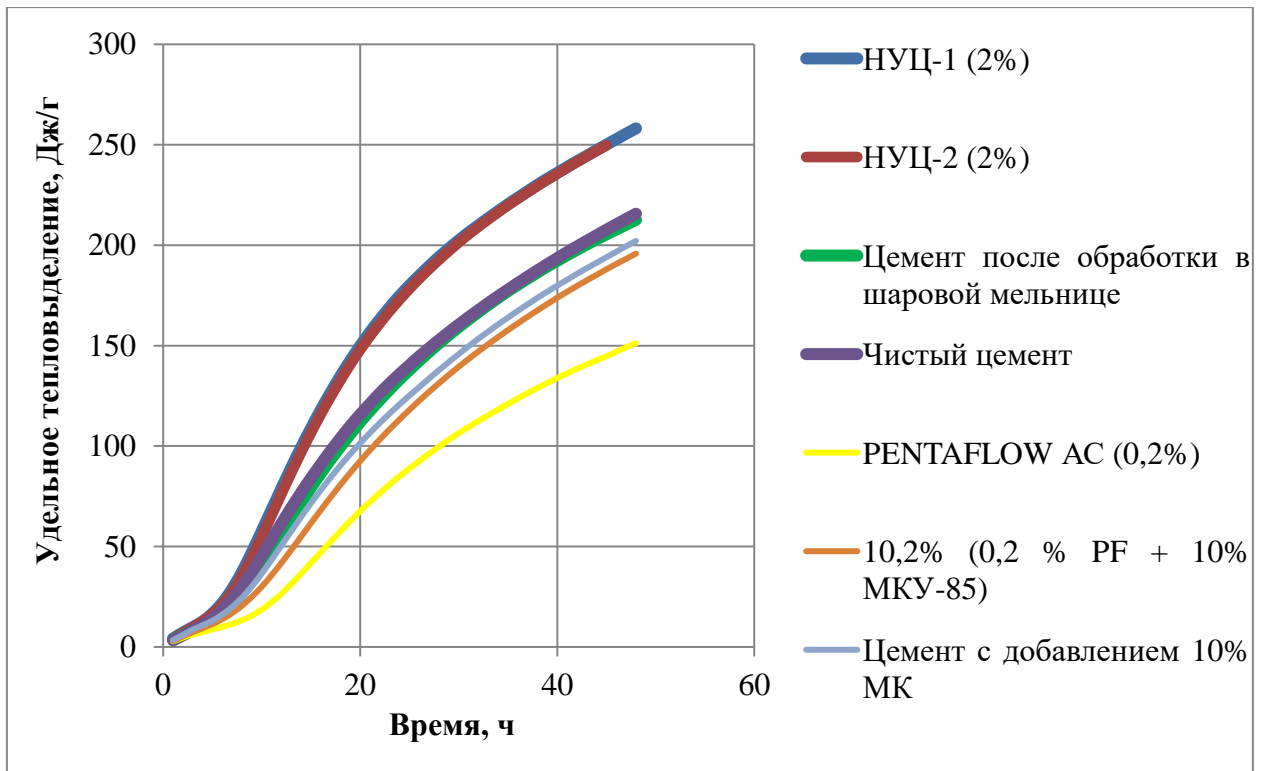


Рис. 8. Кинетика гидратации цемента с различными добавками.

Как видно на графике дополнительная обработка путем помола в шаровой мельнице влияния на скорость гидратации не оказала. Гиперпластификатор за счет стерического эффекта, а МКУ-85 за счет активизации реакции гидратации силикатов кальция замедляют процесс гидратации цемента, в отличие от НУЦ. Данный эффект связан с тем, что углеродные нанотрубки могут являться центрами кристаллизации, ускоряющими процесс формирования структуры цементного камня, что подтверждается испытаниями прочности образцов в различном возрасте твердения [11,35].

Прочностные характеристики наноуглеродного цементного композита

Получены прочностные характеристики цементно-песчаных балочек с различной концентрацией наноуглеродного цемента изготовленных по методике ГОСТ 310.4 (см. табл. 1,2).

Табл. 1. Предел прочности при сжатии цементно-песчаных балочек с НУЦ

Образец	Состав					Предел прочности при сжатии (МПа) в возрасте, сут		
	Масса НУЦ в составе чистого цемента, г	Масс чистого цемента, г	Масса песка, г	В/Ц	Р/К	3	7	28
Контрольный	0	500	1500	0,40	112	37,5	50,36	60,2
1% НУЦ	5	495	1500	0,40	110	37,5	51,85	61,8
5% НУЦ	25	475	1500	0,40	110	35,7	49,85	63,47
10% НУЦ	50	450	1500	0,40	107	33,14	48,65	58,82

Табл. 2. Предел прочности при изгибе цементно-песчаных балочек с НУЦ

Образец	Состав					Предел прочности при изгибе (МПа) в возрасте, сут.		
	Масса НУЦ в составе чистого цемента, г	Масс чистого цемента, г	Масса песка, г	В/Ц	Р/К	3	7	28
Контрольный	0	500	1500	0,40	112	7	8,2	8,6
1% НУЦ	5	495	1500	0,40	110	6,9	8,1	8,2
5% НУЦ	25	475	1500	0,40	110	6,6	7,8	8,2
10% НУЦ	50	450	1500	0,40	107	6,45	7,5	8,3

Как видно на диаграммах (см. Рис. 9, 10), и подтверждено калориметрическим исследованием, со временем набора прочности, в образцах которые содержат от 1% до 5% НУЦ имеется тенденция ускорения процесса гидратации и, соответственно, набору прочности. Полученные результаты снижения прочности для содержания 10% НУЦ связаны, видимо, с особенностью УНТ, которые сами по себе гидрофобны, в связи с чем остается часть цемента, которая не гидратирует ввиду дефицита воды. Концентрация меньших значений НУЦ проявляет тенденцию увеличения прочности при сжатии образцов,

что доказывает упрочняющую способность углеродных наноструктур, которые рассмотрены во многих работах исследователей [22–24]. В то же время увеличение прочности незначительно 63,5 МПа по сравнению с контрольным образцом 60,2 МПа. Вероятно, это связано с образованием свободных углеродных структур, которые не образуют упрочняющие мостики.

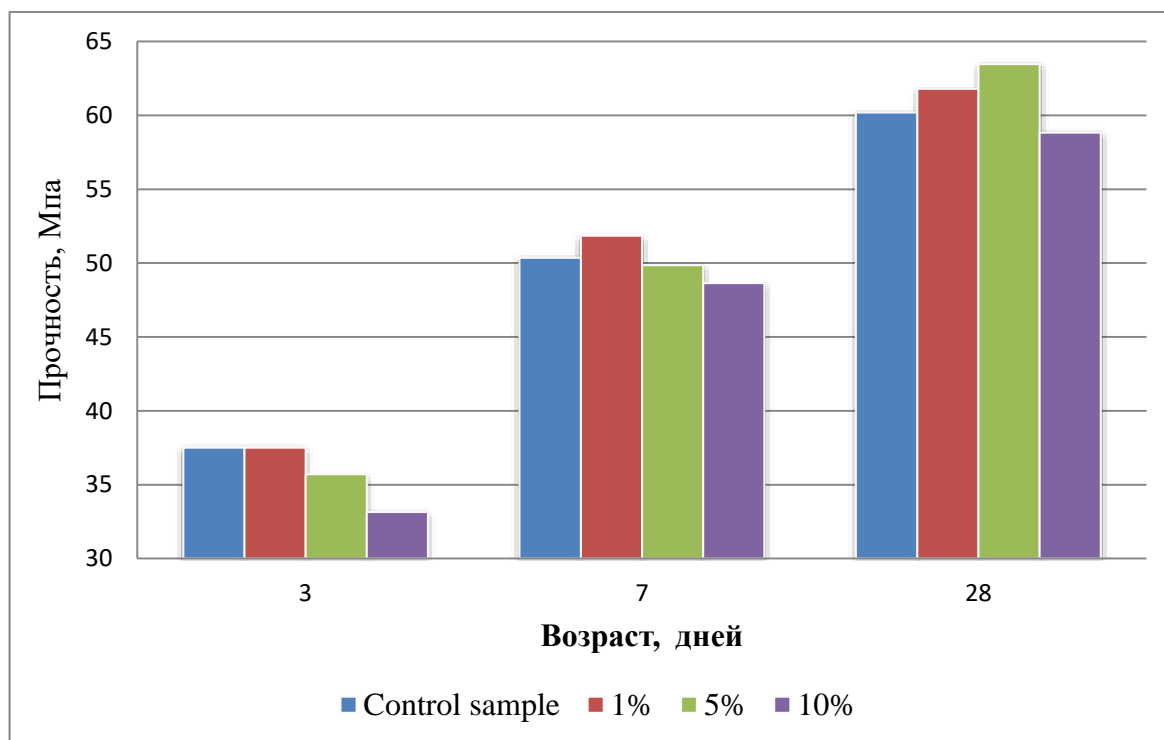


Рис. 9. Предел прочности при сжатии цементно-песчаных образцов с различной концентрацией НУЦ.

Наличие НУЦ ухудшает предел прочности на изгиб цементно-песчаных балочек (см. Рис.10), что подтверждает наличие свободных углеродных структур, предположение о наличии которых было выдвинуто ранее.

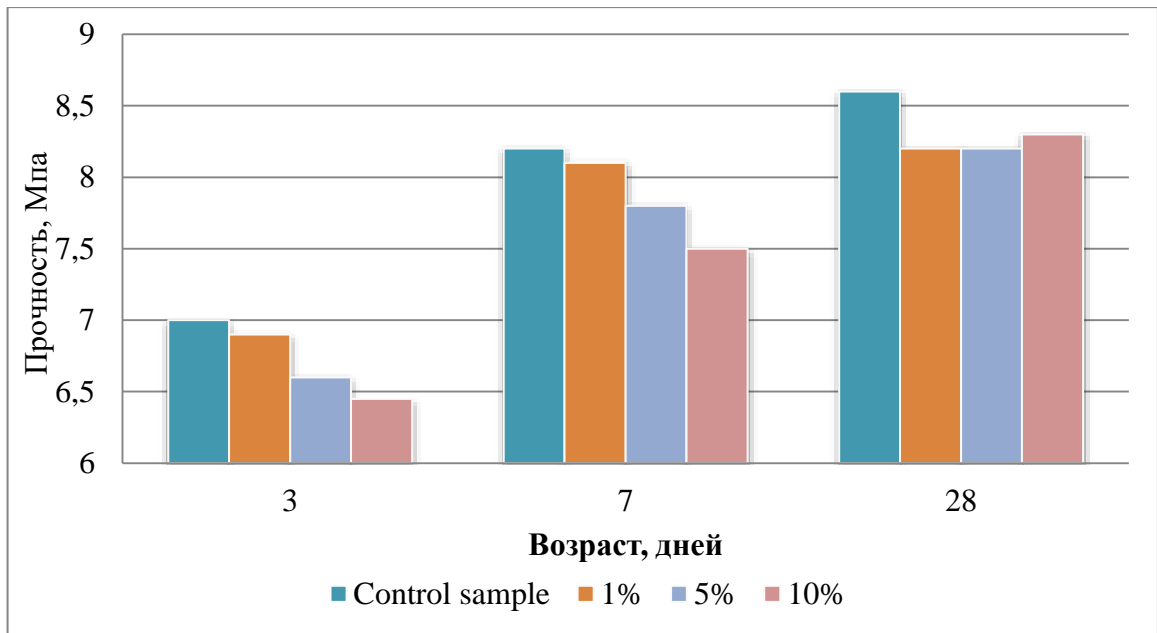


Рис. 10. Предел прочности при изгибе цементно-песчаных образцов с различной концентрацией НУЦ.

Ультразвуковые измерения

Результаты измерения прохождения ультразвука через образцы балочки, подвергаемые в последствии испытанию на прочность при растяжении и сжатии представлены на диаграммах.

При поверхностном прозвучивании есть различие скорости прохождения УЗ в случае наличия НУЦ в составе образцов (см. Рис. 11).

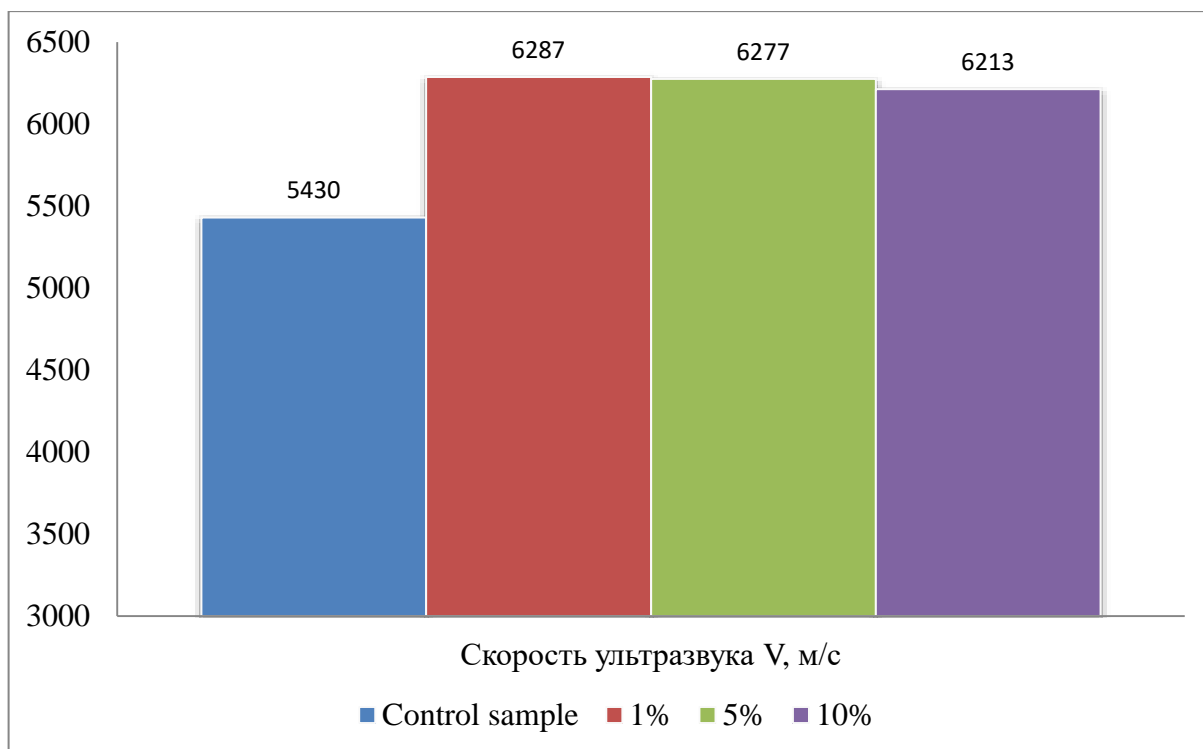


Рис. 11. Скорость прохождения ультразвука в цементно-песчаных образцах с различной концентрации НУЦ (поверхностное прозвучивание).

Различное содержание НУЦ дает один результат скорости поверхностного прохождения УЗ в диапазоне 6213-6287 м/с в отличие от контрольного образца 5430 м/с, что, вероятно, связано с образованием области максимальной гидратации и повышенной плотности на поверхности образца цементно-песчаной балочки [36].

Сквозное прохождение УЗ показывает одинаковые значения его скорости, что может означать незначительную толщину области максимальной гидратации, которая существенно не влияет на прохождение УЗ сквозь толщу всего образца (см. Рис. 12).

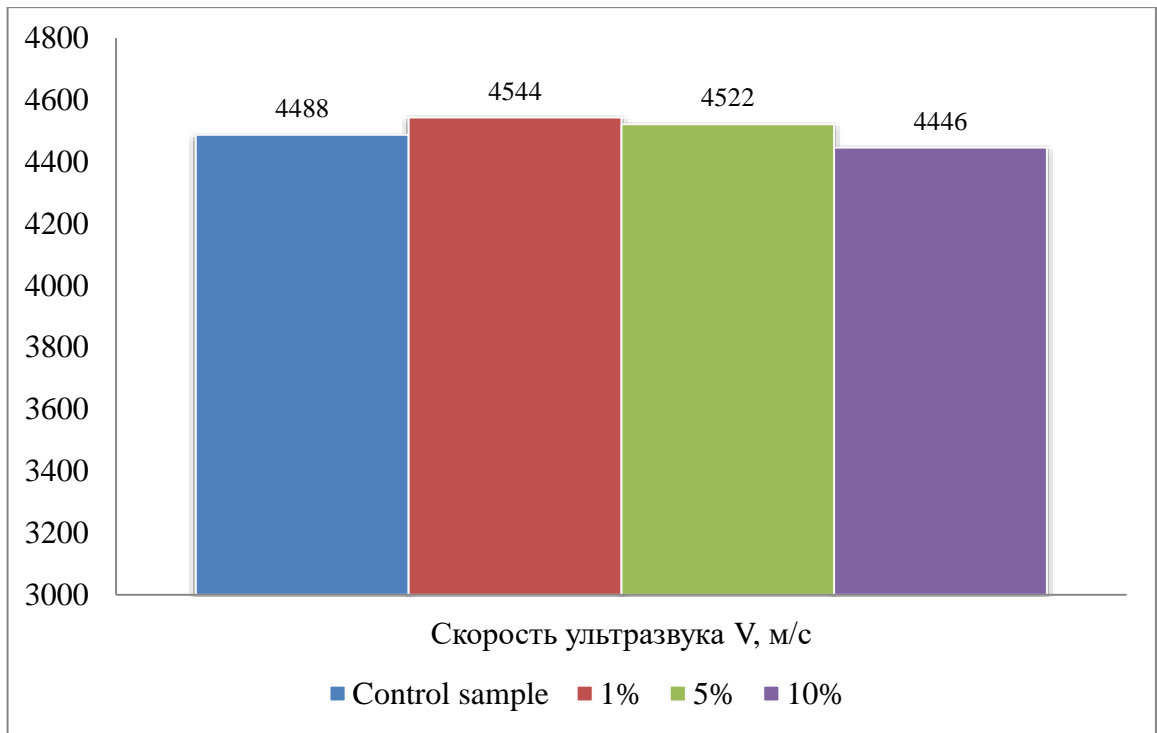


Рис. 12. Скорость прохождения ультразвука в цементно-песчаных образцах с различной концентрацией НУЦ (сквозное прозвучивание).

Зависимость радиопоглощающих свойств строительного композита от концентрации наноклеродного цемента

Результаты измерения коэффициента отражения показывают наличие двух пиков максимума поглощения электромагнитной волны (ЭМВ) (см. Рис. 13).

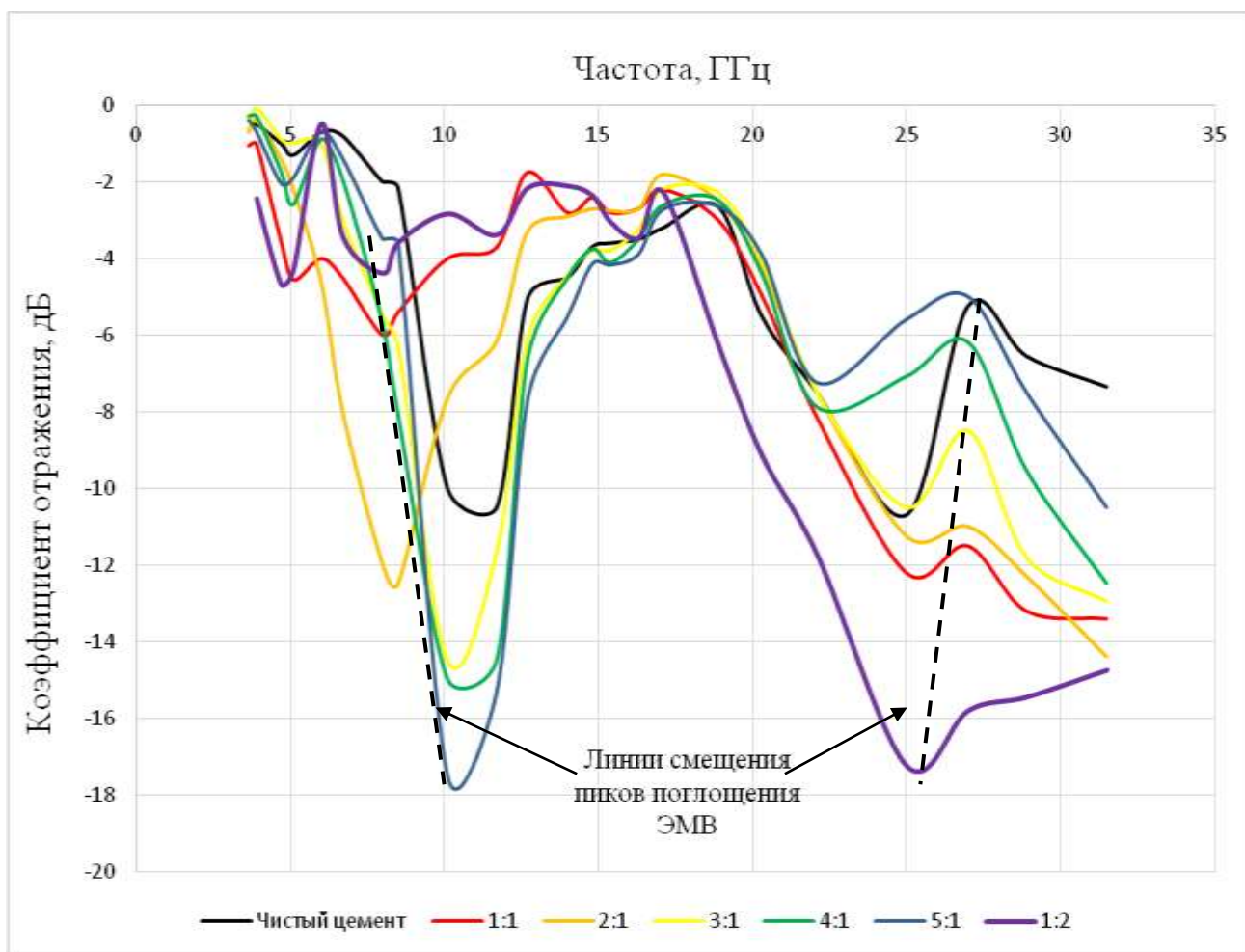


Рис. 13. Зависимость коэффициента отражения от частоты ЭМВ при различном соотношении - чистый цемент : НУЦ.

Характер пиков инверсивно отличается: в районе 10 ГГц с уменьшением содержания части НУЦ поглощение увеличивается, и пики поглощения смещаются в сторону больших частот. В свою очередь для диапазона частот в области 27 ГГц происходит обратный эффект: диссипация ЭМВ повышается с увеличением содержания НУЦ и пики поглощения смещены в сторону меньших частот. Данное свойство, вероятно, связано с наличием контролируемого количества неоднородностей [37,38], повышенной электропроводностью УНТ и длиной волны 1 см (27 ГГц) и 3 см (10 ГГц), в результате чего происходит внутреннее переотражение ЭМВ и она поглощается [39].

Жаропрочные свойства строительных композитов на основе нанокремнеземного цемента

Дифференциально-термический анализ образцов с 1%, 3% и 5% НУЦ, а также без содержания НУЦ показал, что в области от 480 °С до 550 °С разлагается $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [40], цементный камень становится более пористым, происходит эффект «белой смерти» бетона (см. Рис. 14).

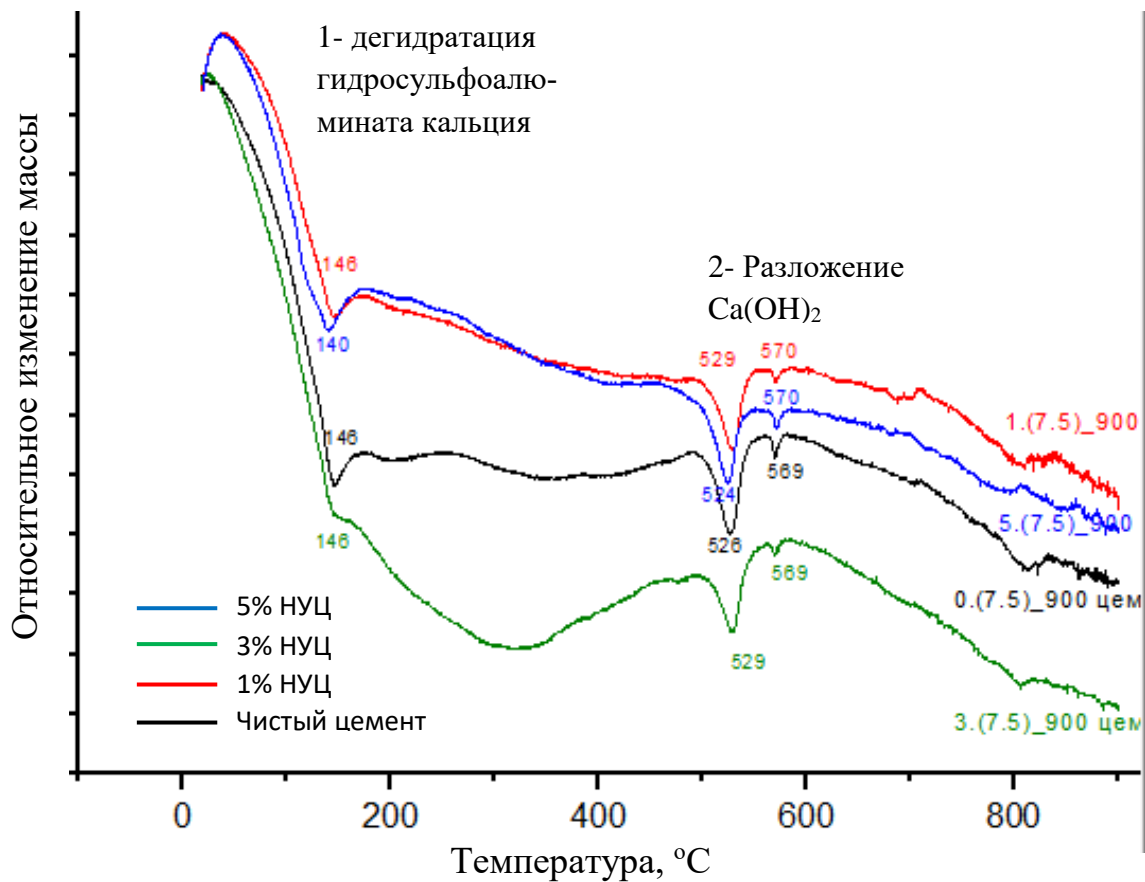


Рис. 14. Дифференциально-термический анализ образцов при различном содержании НУЦ.

Предел прочности при сжатии партии контрольных образцов-кубиков 50x50 мм с изменением концентрации НУЦ от 0 до 5% показывает тенденцию роста прочности (см. Рис.15).

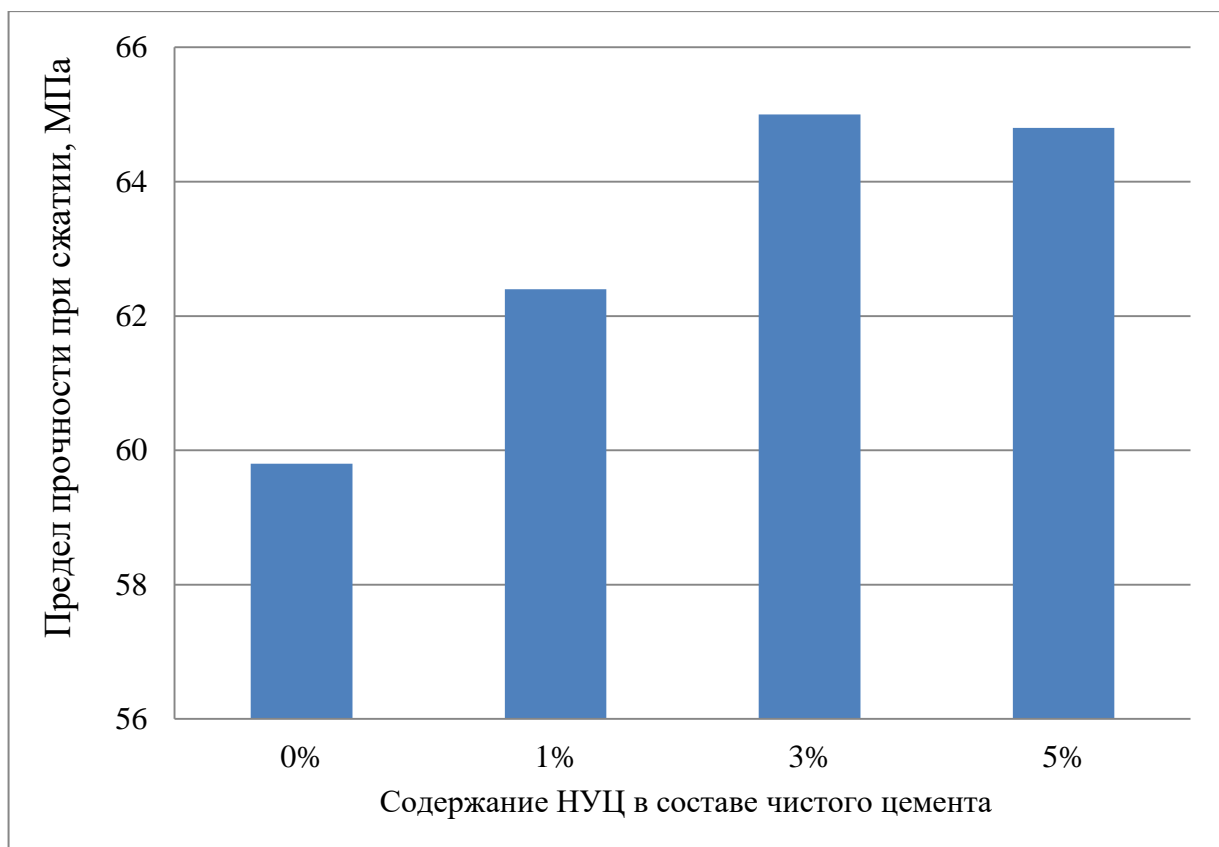


Рис. 15. Предел прочности контрольных образцов цементно-песчаных кубов на сжатии при различном содержании НУЦ.

Партия аналогичных образцов выдержанная при температуре 485 °С согласно методике ГОСТ 20910 в течение 4 часов и последующим остыванием в печи до комнатной температуры, как видно на графике (см. Рис. 16), в среднем снизила прочность образцов всех типов. Наибольшее значение прочности показывают образцы с содержанием 3% НУЦ.

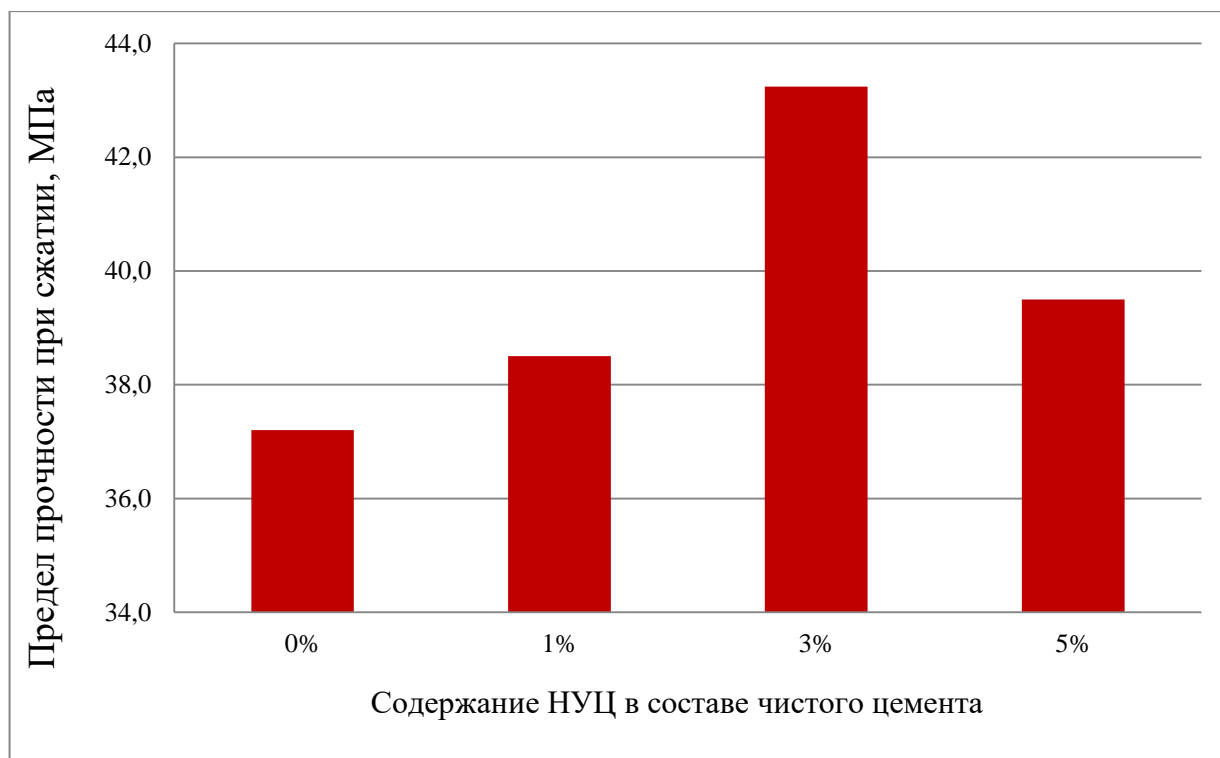


Рис. 16. Предел прочности при сжатии цементно-песчаных кубов при различном содержании НУЦ после термического воздействия 485 °С.

Заключение

По результатам работы получены следующие результаты:

1. Проанализированы и определены основные методы получения углеродных наноструктур для материалов строительного назначения.
2. Спроектирована и изготовлена установка для синтеза наноуглеродного цемента.
3. Отработаны режимы синтеза углеродных нанотрубок и нановолокон на поверхности цементных частиц.
4. Показана бóльшая термическая стойкость образцов, содержащих наноуглеродный цемент.
5. Доказаны радиопоглощающие свойства цементных композитов, содержащих НУЦ.
6. Показано увеличение прочностных свойств образцов.

7. Показано увеличение плотности поверхностной части цементно-песчаных образцов, что косвенно доказывает свойство износостойкости образцов.

Библиографический список

1. Прохоров С.В., Чернышева Е.В. Перспективы применения нанобетона в современном строительстве // Материалы XVIII международной научно-практической конференции Научно-информационный издательский центр “Институт стратегических исследований.” 2015.
2. Sobolkina A. et al. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix // Cem. Concr. Compos. Elsevier Ltd, 2012. Vol. 34, № 10. P. 1104–1113.
3. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete - A review // Constr. Build. Mater. 2010.
4. Norhasri M.S.M., Hamidah M.S., Fadzil A.M. Applications of using nano material in concrete: A review // Construction and Building Materials. 2017.
5. Carriço A. et al. Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete // Constr. Build. Mater. 2018. P. 121–133.
6. Al-Bahar S. et al. Nanomechanical and Surface Morphological Properties of Hydrated Cement Paste Containing Volcanic Ash and Micro-or Nano-Silica // KSCE J. Civ. Eng. 2017. Vol. 00, № 00000. P. 1–7.
7. Yanturina R.A., Trofimov B.Y., Ahmedjanov R.M. The Influence of Graphite-Containing Nano-Additives on Thermo-Frost Resistance of Concrete // Procedia Engineering. 2017.
8. Jiang S. et al. Comparison of compressive strength and electrical resistivity of cementitious composites with different nano- and micro-fillers // Arch. Civ. Mech. Eng. 2018.
9. Ma P.C. et al. Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites // Carbon N. Y. 2010.
10. Akimov L. et al. Composite Concrete Modifier CM 02-10 and Its Impact on

- the Strength Characteristics of Concrete // MATEC Web Conf. 2016. Vol. 53. P. 1–8.
11. Frolov A. et al. An Impact of Carbon Nanostructured Additives on the Kinetics of Cement Hydration // Appl. Mech. Mater. 2015. Vol. 725–726. P. 425–430.
12. Ramadevi B., Narayana M. V, Kumar T.N. Experimental Study on Durability Properties of Concrete with Nano Fly ash and Kadapa Stone Powder. 2018. Vol. 1, № 1. P. 139–145.
13. Vishwakarma V., Ramachandran D. Green Concrete mix using solid waste and nanoparticles as alternatives – A review // Construction and Building Materials. 2018.
14. А.Н. Пономарев. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // Инженерно-строительный журнал. 2009. Т. 6. С. 25–39.
15. Ji T. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂ // Cem. Concr. Res. 2005.
16. Li G. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂ // Cem. Concr. Res. 2004.
17. Akimov L. et al. Influence of Plasticizing and Siliceous Additives on the Strength Characteristics of Concrete // Appl. Mech. Mater. 2015. Vol. 726, № 725–726. P. 461–468.
18. Rupasinghe M. et al. Investigation of strength and hydration characteristics in nano-silica incorporated cement paste // Cem. Concr. Compos. 2017. Vol. 80. P. 17–30.
19. Ляхевич Г.Д., Ляхевич А.Г., Ортнер Д.В. Технология и эффективность использования торфяных зол в цементобетоне // Наука и техника. 2015. Т. 2. С. 16–23.
20. Mohd Radzuan N.A. et al. The effect of milled carbon fibre filler on electrical conductivity in highly conductive polymer composites // Compos. Part B Eng. 2017.

21. Mu W. et al. Enhanced cold wall CVD reactor growth of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes // *Electron. Mater. Lett.* 2016.
22. Rudskoy A.I. et al. Effect of hot pressing modes on the structure and properties of an ‘aluminum – Carbon nanofibers’ composite material // *Met. Sci. Heat Treat.* 2015. Vol. 56. P. 9–15.
23. Nasibulina L.I. et al. Direct synthesis of carbon nanofibers on the surface of copper powder // *Carbon N. Y.* 2010. Vol. 48. P. 4556–4577.
24. Kim M.T. et al. Effects of silane-modified carbon nanotubes on flexural and fracture behaviors of carbon nanotube-modified epoxy/basalt composites // *Compos. Part B Eng.* 2012. Vol. 43. P. 2298–2302.
25. Goldstein J.I. et al. The SEM and Its Modes // *Scanning Electron Microsc. X-ray Microanal.* 2003. P. 21–60.
26. Кирьянов К.В. Калориметрические методы исследования // Калориметрические методы исследования. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Современные методы исследования новых материалов электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». 2007. 76 с.
27. Любченков А.В. Методики измерения отражательных характеристик радиопоглощающих материалов в радиолокационном диапазоне длин волн в интересах защиты информации на объектах информатизации // *Вестник Воронежского государственного технического университета.* 2009. Т. 5, № 9. С. 148–150.
28. Mudimela P.R. et al. Synthesis of carbon nanotubes and nanofibers on silica and cement matrix materials // *J. Nanomater.* 2009. Vol. 2009.
29. Kozlova M. et al. Controllable chemical vapor deposition synthesis of carbon layers on copper substrate // *Key Eng. Mater.* 2017. Vol. 721. P. 263–266.
30. Muñoz-Sandoval E. et al. Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor // *Carbon N. Y.* 2017. Vol. 115. P. 409–421.
31. Yamamoto Y., Inoue S., Matsumura Y. Thermal decomposition products of

- various carbon sources in chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotube // *Diam. Relat. Mater.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 75. P. 1–5.
32. Bethune D.S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // *Nature*. 1993. Vol. 363. P. 605–607.
33. Guo T. et al. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization // *Chem. Phys. Lett.* 1995. Vol. 243. P. 49–54.
34. Kim K.S. et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by induction thermal plasma // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2007. Vol. 40. P. 2375–2387.
35. Фролов А.В. et al. Ускорение процесса формирования структуры цементного камня с помощью углеродных наномодифицированных добавок. 2015. Vol. 7, № 34.
36. Cherkashin A.V. et al. Mechanical properties of nanocarbon modified cement // *Mag. Civ. Eng.* 2017. Vol. 72, № 4.
37. Щербаков А.Е., Леухин С.А., Черкашин А.В. Многослойные композиционные поглотители электромагнитных волн с распределенной неоднородностью // *Электроника и микроэлектроника СВЧ*. 2018. Т. 1 (1). С. 656–660.
38. Щербаков А.Е., Леухин С.А., Черкашин А.В. Радиопоглощающее покрытие с использованием метода 3D прототипирования // *Электроника и микроэлектроника СВЧ*. 2018. Т. 1 (1). С. 652–655.
39. Черкашин А. В. Радиопоглощающие свойства цементно-углеродного материала // V Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей. 2015. С. 74–80.
40. Янковский Л.В. Рентгено- и дифференциально-термический анализ цементобетонных конструкций после тепловлажностной обработки // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». 2012. Т. 4. С. 1–9.

Аспирант _____ Черкашин Артемий Викторович

(подпись)