

УДК 620.3:693.542.4:620.193:544.18

ГУСЕВ Борис Владимирович, д-р техн. наук, профессор, член-корр. РАН, ГОУВПО «Московский государственный университет путей сообщения»; Газетный пер. 9/4, Москва, Российская Федерация, 125009, e-mail: info-rae@mail.ru;

ПЕТРУНИН Сергей Юрьевич, аспирант, ГОУВПО «Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых»; г. Владимир, Российская Федерация, e-mail: ser-petru@yandex.ru

КАВИТАЦИОННОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

Наиболее существенным направлением исследований в области строительного материаловедения является разработка новых эффективных методов повышения прочностных свойств материалов. Одним из таких способов является модифицирование матрицы композита с использованием углеродных нанотрубок. Свойства наномодифицированных бетонов во многом зависят от выбранного способа введения углеродных наночастиц в объем материала. Предварительное диспергирование УНТ в воде затворения с пластифицирующей добавкой посредством ультразвукового воздействия на среду и находящихся в ней коллоидных и других частиц, в том числе наночастиц, является наиболее часто применяемым в исследованиях способом равномерного распределения нанотрубок в цементной системе.

В некоторых исследованиях разделение агломерированных УНТ в суспензии осуществляли при помощи ультразвуковой обработки. Последующий анализ показал, что основными недостатками ультразвуковой дисперсии являются высокая энергоемкость и малая производительность, что существенно затрудняет их применение в рамках реального производства. На практике все шире применяются методы кавитационного диспергирования, которые получили развитие в конце 90-х годов XX века.

В настоящей работе представлены результаты диспергирования многослойных нанотрубок на гидродинамическом кавитационном оборудовании. Установлено, что использование кавитационного гидродинамического оборудования позволяет получать стабильные и однородные углеродные дисперсии для введения и равномерного их распределения в объеме бетона так же, как и в случае использования ультразвуковой обработки. При этом преимуществами данной технологии являются существенное снижение энергозатрат и возможность обработки крупных объемов жидкости, необходимых для наномодификации бетона в условиях реального производства.

Ключевые слова: бетон, цементные системы, кавитация, диспергирование, углеродные нанотрубки, прочность.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-50-57

На прочностные и другие свойства цементных систем оказывают влияние различные факторы состава и технологических воздействий, обеспечивающих повышение плотности и активирующих физические и химические характеристики цементной матрицы [1–5].

Наиболее существенным направлением исследований в области строительного материаловедения является разработка новых эффективных методов повышения его прочностных свойств. Одним из таких способов является модифицирование матрицы композита с использованием углеродных нанотрубок (УНТ). Свойства наномодифицированных бетонов во многом зависят от выбранного способа введения углеродных наночастиц в объем материала. Предварительное диспергирование УНТ в воде затворения с пластифицирующей добавкой посредством ультразвукового воздействия на среду и находящихся в ней коллоидных и других частиц, в том числе наночастиц, является наиболее часто применяемым в исследованиях способом равномерного распределения нанотрубок в цементной системе. Так, в работах [3, 6–8] разделение агломерированных УНТ в суспензии осуществляли при помощи ультразвуковой обработки.

Последующий анализ показал, что основными недостатками ультразвуковой дисперсии являются высокая энергоемкость и малая производительность, что существенно затрудняет их применение в рамках реального производства. На практике все шире применяются методы кавитационного диспергирования, которые получили развитие в конце 90-х годов XX века [9–11].

Основным оборудованием предлагаемой технологии кавитационного диспергирования углеродных нанотрубок является пассивный гидродинамический кавитатор. Принцип работы установки (рис. 1) основывается на разделении агломерированных УНТ за счет кавитационных эффектов, возникающих при прохождении потока жидкости через специально профилированный канал кавитатора. При этом происходит образование газовых или парогазовых пузырьков, схлопывание которых сопровождается интенсивными ударно-волновыми процессами с возникновением локальных зон сверхвысоких давлений и темпера-

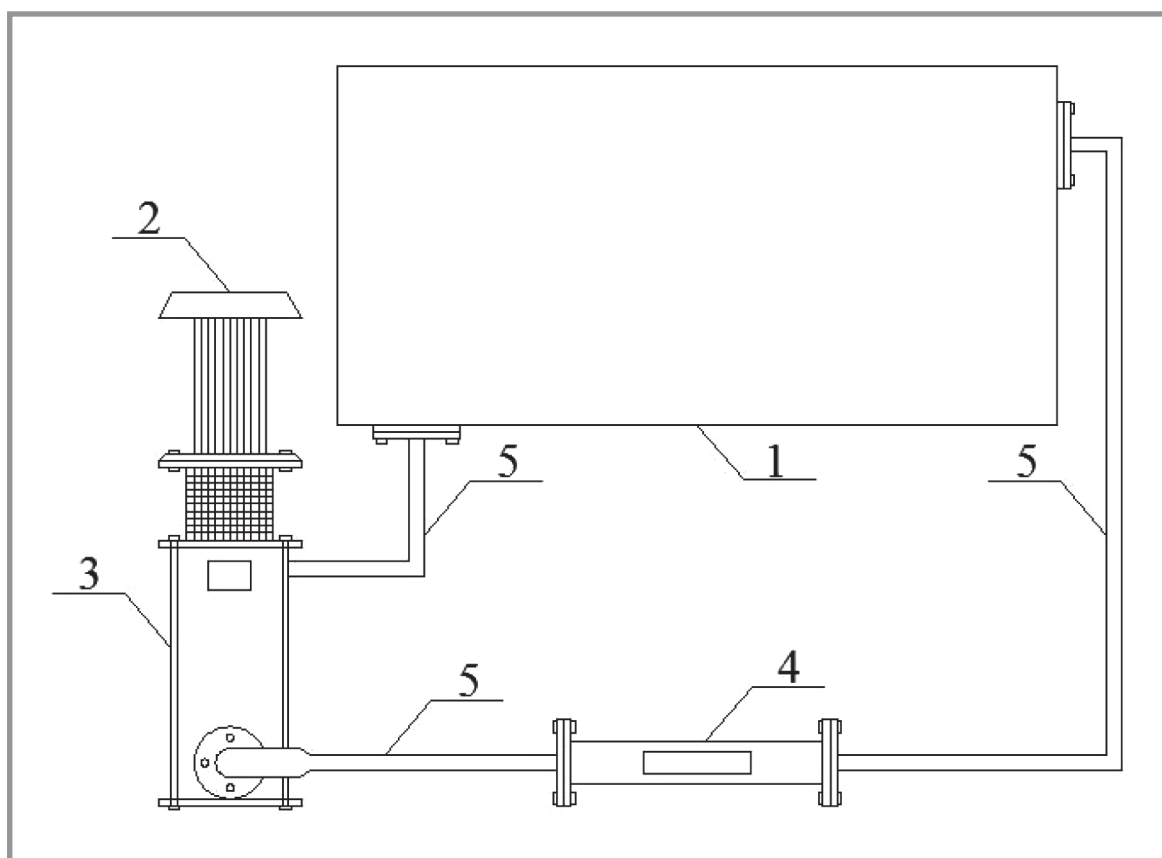


Рис. 1. Схема гидродинамической кавитационной установки:
 1. Рабочая емкость для приема раствора; 2. Электрический двигатель мощностью 3 кВт; 3. Многоступенчатый многорядный насос; 4. Пассивный гидродинамический диспергатор; 5. Соединительные элементы

тур, что приводит к равномерному распределению УНТ в объеме воды затворения.

Диспергацию углеродных нанотрубок производили следующим образом: в рабочую емкость поочередно загружали воду, поликарбоксилатный гиперпластификатор, углеродные нанотрубки и перемешивали. Смесь по соединительным трубкам под давлением закачивалась в канал пассивного гидродинамического диспергатора, в котором за счет обтекания стержней и прохождения различного типа сужений и расширений происходило увеличение и уменьшение скорости и давления в потоке. В результате этого наблюдается разделение и диспергирование агломерированных углеродных нанотрубок.

Производительность установки – 1,15 л/сек, объем обрабатываемого раствора равен 30 л. Длительность процесса составила 60 минут. За это время жидкость совершила 100–105 циклов прохождения через канал гидродинамического кавитатора. Полученные таким образом дисперсии применялись для затворения цементной смеси с целью ее модификации УНТ.

В качестве связующего при синтезе образцов бетона использовался портландцемент марки I 42,5 Б производственного предприятия ОАО «Мордовцемент». Армирующим элементом являлись многослойные углеродные нанотрубки, полученные по технологии пиролиза углеродосодержащих газов на лабораторной базе ВлГУ. Концентрация углеродных нанотрубок в объеме композита составила 0,05% от массы сухого вяжущего. Для повышения устойчивости воды затворения с углеродными нанотрубками и снижения седиментационного эффекта, присущего наночастицам, применялся поликарбоксилатный суперпластификатор П-11 научно-производственного предприятия ООО «Макромер». Образцы бетона испытывались согласно ГОСТ 10180 – 2011 на осевое сжатие и растяжение при изгибе после первого, седьмого и двадцать восьмого дня выдержки.

В табл. 1 показаны результаты изменения фактического предела прочности на осевое сжатие, растяжение при изгибе и коэффициент вариации (v_n). Испытания проводились на образцах кубической формы с размерами ребер 70 мм.

Согласно данным табл. 1 наблюдается увеличение предела прочности на осевое сжатие образцов на основе наномодифицированного бетона в возрасте 28 суток с 51 до 62 МПа. Введение УНТ приводит к интенсификации

Таблица 1

Прочностные показатели бетона, модифицированного углеродными нанотрубками

| № п/п | Концентрация УНТ по массе цемента, % | Результаты испытаний на осевое сжатие | | | | | Результаты испытаний на растяжение при изгибе | | | |
|-------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------|--------------|---------------|-----------|---|--------------|---------------|-----------|
| | | кг/м ³ | 1 сутки, МПа | 7 суток, МПа | 28 суток, МПа | v_n , % | кг/м ³ | 7 суток, МПа | 28 суток, МПа | v_n , % |
| 1 | 0 | 2231 | 22 | 47 | 51 | 7,34 | 2247 | 5,6 | 7 | 1,5 |
| 2 | 0,05 | 2245 | 27 | 50 | 62 | 7,56 | 2293 | 7 | 7,7 | 3,42 |

ГУСЕВ Б.В., ПЕТРУНИН С.Ю. Кавитационное диспергирование углеродных нанотрубок...

фикации процессов гидратации, способствуя активному набору прочности в ранний период. Анализ данных испытаний на растяжение при изгибе показал, что максимальное повышение механических свойств составило 10% с 7 до 7,7 МПа. Значения коэффициентов вариации находятся в интервале от 1,5 до 7,56%, что свидетельствует о высоком уровне качества и степени однородности изучаемых свойств материала, содержащего углеродные нанотрубки.

Следовательно использование кавитационного гидродинамического оборудования позволяет получать стабильные и однородные углеродные дисперсии для введения и равномерного их распределения в объеме бетона так же, как и в случае использования ультразвуковой обработки. При этом преимуществами данной технологии являются существенное снижение энергозатрат и возможность обработки крупных объемов жидкости, необходимых для наномодификации бетона в условиях реального производства.

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

При использовании материала данной статьи
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:

Гусев Б.В., Петрунин С.Ю. Кавитационное диспергирование углеродных нанотрубок и модифицирование цементных систем // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – Том 6, № 6. – С. 50–57. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-50-57](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-50-57)

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Gusev B.V., Petrunin S.Y. Cavitation dispersion of carbon nanotubes and modification of cement systems. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 6, pp. ??–??. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-50-57](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-50-57) (In Russian).

Библиографический список:

1. Нехорошев А.В., Гусев Б.В., Баранов А.Т., Холпанов Л.П. Явления, механизм и энергетические уровни образования структурированных дисперсных систем // Доклады АН СССР. – 1981. – Т. 258, №1. – С. 149–153.
2. Гусев Б.В., Холпанов Л.П. К вопросу о блочной коллоидно-химической кристаллизации. – М., Научный мир, 2008. – 37 с.
3. Li G.Y., Wang P.M., Zhao X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. – Carbon. – 2005. – Vol. 43. – P. 1239–1245.
4. Гусев Б.В., Минсадров И.Н., Мироевский П.В., Трутнев Н.С. Исследование процессов наноструктурирования в мелкозернистых бетонах с добавкой наночастиц диоксида кремния // Нанотехнологии в строительстве. – 2009. – Том 1, № 3. – С. 8–14. – URL: http://nanobuild.ru/ru_RU (дата обращения: 20.10.14).
5. Петрунин С.Ю., Попов М.Ю., Ваганов В.Е., Решетняк В.В., Закревская Л.В. Опыт применения тубулярных углеродных наноструктур в строительных материалах // Нанотехнологии в строительстве. – 2012. – Том 4, № 5. – С. 65–79. – URL: http://nanobuild.ru/ru_RU (дата обращения: 20.10.14).
6. Nasibulina L.I., Anoshkin I.V., Nasibulin A.G., Cwirzen A., Penttala V., Kauppinen E.I. Effect of Carbon Nanotube Aqueous Dispersion Quality on Mechanical Properties of Cement Composite Journal of Nanomaterials. – 2012. – Vol. 2012. – P. 1–6.
7. Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Shah S.P., Konsta-Gdoutos M.S. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. Cement and Concrete Research. – 2010. – Vol. 40. – P. 1052–1059.
8. Петрунин С.Ю., Ваганов В.Е., Ким Б.Г. Структурные преобразования цементного камня при модификации функционализированными УНТ // Труды III Всероссийской (II Международной) конференции по бетону и железобетону «Бетон и железобетон – взгляд в будущее». – М., 2014. – Т. 6. – С. 190–198.
9. Гусев Б.В., Галкина Т.Ю. Вибрационно-импульсный способ приготовления трудно смешиваемых с водой добавок // Бетон и железобетон. – 1983. – № 12. – С. 13–14.
10. Гусев Б.В., Васильев В.Г., Тойшибаев Н.К. Активность цементного камня, обработанного гидродинамическим методом // Бетон и железобетон. – 1991. – № 6. – ч. 10–11.
11. Гусев Б.В., Юдаев В.Ф. Механизм кавитационной активации цемента // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2003. – № 6. – С. 24–25.

UDC 620.3:693.542.4:620.193:544.18

GUSEV Boris Vladimirovich, Doctor of Engineering, Professor, Associate Member of RAS.
Moscow State University Of Railway Engineering. Gazetny per. 9, bld. 4, Moscow, 125009, Russia,
e-mail: info-rae@mail.ru

PETRUNIN Sergei Yuryevich, post-graduate student, Vladimir State University named after
Alexander and Nikolay Stoletovs (Vladimir, Russian Federation), ser-petru@yandex.ru

CAVITATION DISPERSION OF CARBON NANOTUBES AND MODIFICATION OF CEMENT SYSTEMS

The most common research areas in construction material science deals with the development of new efficient methods to increase strength properties of materials. One of such methods is modification of composite matrices with carbon nanotubes. The characteristics of nanomodified concretes to a great extent depend on selected method of introduction of carbon nanotubes into material. The predispersion of CNT in mixing water with plasticizing additive through ultrasound impact on the environment with colloid and other types of particles including nanoparticles is the most frequently used scientific method which provides even distribution of nanoparticles in cement.

In some works the separation of agglomerated CNT in suspension was conducted by means of ultrasound treatment. The further analysis showed that the main drawbacks of ultrasound dispersion are high energy output and low performance. That causes inconvenience for application of them in manufacturing process. The methods of cavitation dispersion which were developed in the late 90ies in the XXI century today are becoming commonly used in practice.

The work presents the results of dispersion of multi-layer nanotubes performed on the hydrodynamic cavitation equipment. It was determined that the use of such equipment makes it possible to produce stable and even carbon dispersions and to introduce and distribute them uniformly in concrete in the same way as in the case when ultrasound treatment is performed. The advantages of this technology are considerable decrease of energy consumption and possibility to treat enormous amounts of liquids which are necessary for modification of concrete in real production process.

Key words: Concrete, cement systems, cavitating, dispergating, carbon nanotubes, strength.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-50-57

References:

1. *Nehoroshev A.V., Gusev B.V., Baranov A.T., Holpanov L.P.* Javlenija, mehanizm i jenergeticheskie urovni obrazovanija strukturirovannyh dispersnyh sistem [Phenomena, mechanism and power levels of formation for structured disperse systems]. Doklady AN SSSR [Proc. Of Academy of Science of USSR]. 1981. V. 258, № 1. pp. 149–153. (In Russian)
2. *Gusev B.V., Holpanov L.P.* K voprosu o blochnoj kolloidno-himicheskoj kristallizacii [About block colloid and chemical crystallization]. Moscow. Nauchnyj mir [Scientific Word], 2008. 37 p. (In Russian)
3. *Li G.Y., Wang P.M., Zhao X.* Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. Carbon. 2005. Vol. 43. P. 1239–1245.
4. *Gusev B.V., Minsadrov I.N., Miroevsky P.V., Trutnev N.S.* Investigation of nanostructuring processes in fine-grained concretes with silicon dioxide nanoparticles admixture Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2009. Vol 1, no 3. pp. 8–14. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU (Date of access:: 20.10.14). (In Russian)
5. *Petrinin S.Y., Popov M.Y., Vaganov V.Y., Reshetnyak V.V., Zakrevskaya L.V.* Application of tubular nanostructure in construction materials. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014. Vol. 4, no 5, pp. 65–79. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU (Date of access: 20.10.14). (In Russian)
6. *Nasibulina L.I., Anoshkin I.V., Nasibulin A.G., Cwirzen A., Penttala V., Kauppinen E.I.* Effect of Carbon Nanotube Aqueous Dispersion Quality on Mechanical Properties of Cement Composite Journal of Nanomaterials. 2012. Vol. 2012. P. 1–6.
7. *Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Shah S.P., Konsta-Gdoutos M.S.* Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. Cement and Concrete Research. 2010. Vol. 40. P. 1052–1059.
8. *Petrinin S.Ju., Vaganov V.E., Kim B.G.* Strukturnye preobrazovanija cementnogo kamnja pri modifikacii funkcionalizirovannymi UNT [Structural transformations of cement stone modified with functionalized carbon nanotubes]. Trudy III Vserossijskoj (II Mezhdunarodnoj) konferencii po betonu i zhelezobetonu «Beton i zhelezobeton – vzgljad v budushhee» [Proc. of the III All-Russian (II International) conference on concrete and reinforced concrete «Concrete and reinforced concrete – a sight into future»]. Moscow, 2014. V. 6. pp. 190–198.
9. *Gusev B.V., Galkina T.Ju.* Vibracionno-impul'snyj sposob prigotovlenija trudno smeshivaemyh s vodoj dobavok [Vibration and impulsive method for production of additives which are hard to mix with water]. Beton i zhelezobeton [Concrete and reinforced concrete]. 1983. № 12. pp. 13–14.
10. *Gusev B.V., Vasil'ev V.G., Toyshibaev N.K.* Aktivnost' cementnogo kamnja, obrabotannogo gidrodinamicheskim metodom [Activity of cement stone treated by hydrodynamic method]. Beton i zhelezobeton [Concrete and reinforced concrete]. 1991. № 6. pp. 10–11.
11. *Gusev B.V., Judaev V.F.* Mehanizm kavitacionnoj aktivacii cementa [Mechanism of cavitation activation of cement]. Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tehnologi XXI veka [Construction materials, the equipment, technologies of XXI century]. 2003. № 6. pp. 24–25. (In Russian)

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Gusev B.V., Petrinin S.Y. Cavitation dispersion of carbon nanotubes and modification of cement systems. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 6, pp. 50–57. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-50-57 (In Russian).