

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 125 – 130

**HARDENING OF CEMENT BASED
ON CARBON NANOMATERIALS****B. K. Dinistanova, Zh. O. Kalimbetova**

Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: dinistanova@mail.ru, kalimbetova.zhazira@gmail.com

Keywords: hardness, nanomaterials, nanotubes, Portland cement, pyrolysis.

Abstract. The proposed article is devoted to the hardening of cement mixtures based on carbon nanomaterials. In the course of work carbon nanomaterials are synthesized by pyrolysis of benzene-chosen like better basic material. Purposely increase the yield there were considering the effect of a catalyst. Correspondingly the part of catalyst were ferrocene, like the best way to growth carbon nanomaterials. The morphology of finding carbon nanomaterials studied by means of an electron microscopic method. In the way of introduction additives to cement the functionality of carbon nanomaterials was carried out using the brominating method. Carbon nanomaterials were mixed to cement matrix by the simple way. Ready forming cement stones were tested for strength and electric resistance. By adding fillers the strength of cement mixture has increased by 1,6 times and the electric resistance conversely decreased by 1,7 times. Following, the structure of the cement stone were estimated by microphotographs and filmed IR-spectrum. The photographs of the spectrums showed that the additives decreased of calcium ions in cement stone, i.e. forming complexes with the functional groups of the filler. This allows to the same distribution of the nanomaterial through the matrix. Getting composite material can be used in buildings as an innovative new nanoconcrete instead of the usual. This composite materials may save budget due to its unique properties. Researches have shown that carbon nanomaterials a beneficial effect on the mechanical properties of cement composites.

УДК 666.966; 666.946.4

**КӨМІРТЕКТІ НАНОМАТЕРИАЛДАР НЕГІЗІНДЕ
ЦЕМЕНТТІ БЕРІКТЕНДІРУ****Б. Қ. Діністанова, Ж. О. Қалымбетова**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: беріктілік, наноматериалдар, нанотүтікшелер, портландцемент, пиролиз.

Аннотация. Ұсынылып отырған мақала цементті қоспаларды көміртекті наноматериалдар негізінде беріктендіруге арналған. Жұмыс барысында көміртекті наноматериалдар бензолдың пиролизі арқылы синтезделінді. Алынатын өнімдердің шығымын арттыру мақсатында катализатор әсері қарастырылды. Пайда болған көміртекті наноматериалдардың морфологиясы электронды-микроскоп әдісі арқылы зерттелінді. Цементке қоспаларды енгізу барысында көміртекті наноматериалдардың функционализациясы бромдау әдісі арқылы жүзеге асты. Көміртекті наноматериалдарды цементті матрицаға қарапайым араластыру тәсілі арқылы жасалды. Дайын формаға келген цементті тасқа беріктігін және электр кедергісін анықтайтын тест өткізілді. Нәтижесінде цементті қоспаның беріктілігі толтырғыштар әсерінен 1,6 есе артып, ал электр кедергісі керісінше 1,7 есе төмендеді. Кейін цементті тастың құрылымы микросурет арқылы бағаланып, оның ИҚ-спектрі түсірілді. Алынған спектрлер бойынша қоспасы бар цементті таста кальций иондарының концентрациясы азаяды, яғни толтырғыштың функционалды топтарымен комплекс түзеді. Бұл матрица бойымен наноматериалдардың біркелкі таралуына себеп болады. Алынған композитті материал құрылыс саласында қарапайым бетонның орнына инновациялық жаңа нанобетонның қолдануына мүмкіндік береді. Зерттеулер арқылы көміртекті наноматериалдардың цементті композиттердің механикалық қасиеттеріне әсері зор екені айқындалды.

Кіріспе. Соңғы уақыттарда нанотехнологиялар аумағындағы жұмыстарға деген қызығушылық құрылыс саласында, ғылыми-техникалық әдебиеттерде түсіндірілуі кезпейтін «нанобетон» терминінің пайда болуына әкеп соқты. Нанокұрылымды бетон ол минералды байланыстырушы – цемент негізінде құрылыс композицияларын бақылау үшін қолданылатын наноматериалдардың спектрі мен әдістерінің топтары. Негізінен нанобетондар қышқыл-күл гипс негізіді болады. Нанобетондар өзінің нанодоңғейіне байланысты ерекше қасиетке ие болып келеді. Бүгінгі таңда нанокұрылымды бетонды технологияға өтудің маңыздылығы – цементті тастың нанобөлшектер, яғни наноинициаторларды енгізу арқылы өздігінен формалануы мен электрофизикалық қасиеттердің анизотропиясы болып табылады [1].

Цементті бетондарды көміртекті талшықтармен, әсіресе түрлендірілген көміртекті наноталшықтармен беріктендіру әдісі шет елдердегі нанобетондар аумағында жасалып жатқан жұмыстар қарқандылығын білдіреді [2].

Фуллерендер мен көміртекті нанотүтікшелер техникалық прогрестің символына айнала отырып, әртүрлі қасиеттерге ие, әсіресе созылыңқы құрылымдардың механикалық беріктігін бере алады [3].

Көміртекті наноматериалдар мен наноталшықтардың әр алуандығы, олардың қолдану аясының кеңдігі мен шексіз түрлендіру мүмкіндігі оларды жана кезеңдегі материалдардың негізі деп атауға болады. Көбінесе наноматериалдар негізіндегі композиттер мүмкіншілігі зор болатынына үміт береді. Жана көміртекті материалдарды матрицаға енгізу олардың механикалық қасиеттерін арттырып қана қоймай, оның төзімділігін айтарлықтай жақсартуына негіз бола алады [4-6].

Тәжірибелік бөлім. Зерттеу барысында сұйық көмірсутек шикізаты ретінде бензол, ал катализатор ретінде ферроцен қолданылды. Ал цементті шикізат көзі ретінде М-200 маркалы портландцемент (ПЦ) қолданылып, оны алдын ала 95 масс. % ПЦ және 5 масс. % ұсақталған шикі гипс қоспасы түрінде дайындалған.

Көміртекті нанотүтікшелер (КНТ) бензолдың пиролизі арқылы синтезделді. Реактор кварц түтікшесі ретінде, тігінен орналасқан және ішінде метал торы орналасқан болып келеді. Реакциялық зонының температурасы 1000°C жеткенде, реактор арқылы гелий ағығыны жүргізілді де, аппарат реакциялық жағдайда 20 минут ұсталынды. Сосын реакторға периодты түрде тамшы түрінде ферроценнің бензол ерітіндісі тамызылды [7-13].

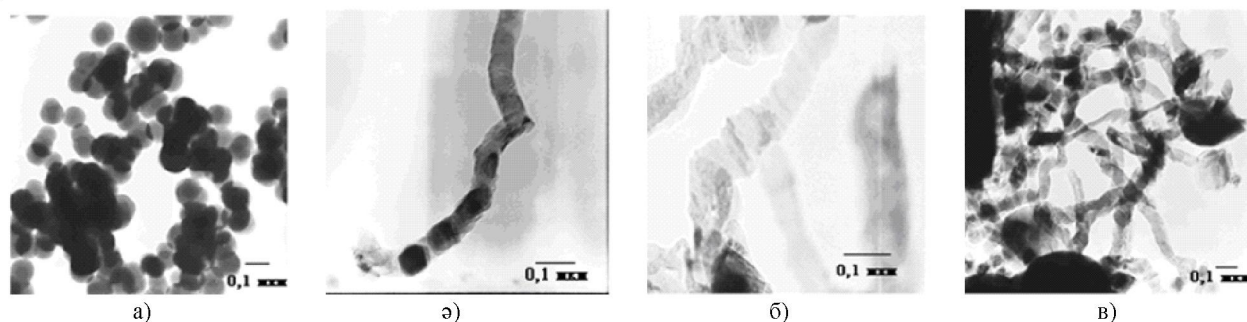
Алынған наноматериалдардың матрицамен адгезиясын жақсарту үшін бромдау бөлме температурасында бром буының әсерінде 2 апта бойы (83 % Br_2) жүргізілді. Бромды десорбциялау үшін 2-3 ай ұсталынды. КНТ 17 % азот қышқылының ерітіндісінде өңдеу 90°C температурасында 2 сағат бойы жүргізіліп, КНТ тазаланып, кептірілді [14].

Наноөлшемді көміртекті нанотүтікшелер (КНТ) және ПЦ массасының 0,5 % үлесінде қолданылды. Кварцты ұнтақ 15 % дейін, ал метилцеллюлоза 0,4 % цемент массасынан қолданылған. Цемент метилцеллюлозаның сулы ерітіндісінде араластырылып, ара қатынасы 0,25 болды. Қоспа миксерде 5 минут араластырылды. Пайда болған цементті пасталар бір-сантиметрлі күбты фторопласт-4 формаларына салынды. Формалар 24 сағат бойы арнайы ыдыста 100 % ылғалдылық пен тұрақты бөлме температурасында (221°C) ұсталынады. Үлгілер 1, 3, 7, 28 күнде беріктігін сығу арқылы тест жасалынады.

Нәтижелер мен талқылаулар

Көміртекті наноматериалдардың шикізат көзі ретінде әрі ферроцен үшін жақсы ертікіш болып бензол таңдалды. Ферроценнің бензолдағы 0,6 % ерітіндісі кезіндегі пиролиз өнімі ретінде күйе, нафталин және КНТ қоспасы анықталды. Өнімнің тығыздығы $0,03 \text{ г/см}^3$ болғандықтан КНТ бар болуын айтады [15-19].

Түзілген көміртекті материалдардың морфологиясы әртүрлі. Электронды микроскоп арқылы жасалған түсірілімдер арқылы таза бензолдың пироли негізінде күйе түзілгенін көруге болады (1a-сурет). Ферроценді қосу нәтижесінде түтікшелі көміртекті формалар пайда болады (1б-сурет). Ал ферроценнің концентрациясы артқан сайын талшықтардың сапасы артып, КНТ ұзындықтары артады (1в-сурет).



а – күйе түзілімдері, б, в, г – наноөлшемді талшықтар.

1-сурет – Бензол пиролизі өнімдерінің электронды-микроскопиялық суреттері:
а) ферроценсіз; ә) 0,6 % масс. ферроцен ерітіндісімен; б, в) 1 % масс. ферроцен ерітіндісімен

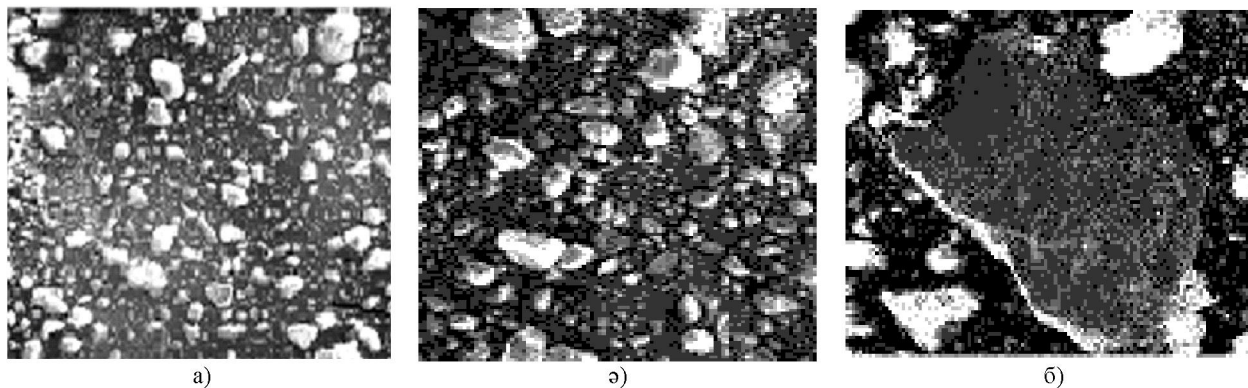
Алынған КНМ цементке армирлеуші материал ретінде енгізілді. КНМ цементтің механикалық қасиеттерін, соның ішінде беріктілігін арттыруы керек. Сұйық көмірсутектердің пиролизі арқылы синтезделген КНМ цементті қоспаға 0,5 % қатынасында қарапайым миксермен араластыру жолымен енгізілді. Кейіннен КНМ цементтің қатаю уақытына әсері зерттелді. Кестеде әртүрлі қоспасы бар цементтің электр кедергісі мен беріктігі берілген.

Әртүрлі қоспалардың цементтің беріктігі мен электр кедергісіне әсері

Цементті қоспаның құрамы	Сығылу беріктігі (28 тәул.), МПа	Электр-кедергісі, Ом·м ⁻¹
ПЦ	35,1	$1,45 \cdot 10^7$
ПЦ + МЦ (0,5 %)	45,3	$1,15 \cdot 10^6$
ПЦ + КНМ (өңдеусіз)	31,4	$1,25 \cdot 10^5$
ПЦ + КНМ (0,5 %) (броммен өңделген)	46,7	$1,82 \cdot 10^3$
ПЦ + КНМ (0,5 %) + МЦ (0,5 %)	57,5	$0,85 \cdot 10^3$

Бұл қоспалардың біртұтас қолданылуы цементтің эксплуатациялық қасиетін жақсартуына септігін тигізеді. КНМ, МЦ және ПЦ қоспасы электр кедергісін $1,45 \times 10^7$ -ден $0,85 \times 10^3$ Ом·м⁻¹ дейін төмендетеді. Ал беріктік керісінше $35,1 \pm 0,11$ -ден $57,5 \pm 0,06$ МПа дейін артты.

Композиттердің механикалық қасиеттері фазааралық шекараның қасиеті мен құрылымына тәуелді. Демек, матрица мен толтырғыш-нанотүтікше арасындағы мықты байланыс материалдың жоғары беріктігін береді. Қарапайым композициялық материалдарда фазалар микронды және субмикронды өлшемде болады. Толтырғыштың өлшемін азайтқан сайын оның макроскопиялық ақауларының төмендеуіне әкеледі [20]. 2-суретте жаңа әзірленген әртүрлі қоспасы бар цементтің микросуреті көрсетілген.

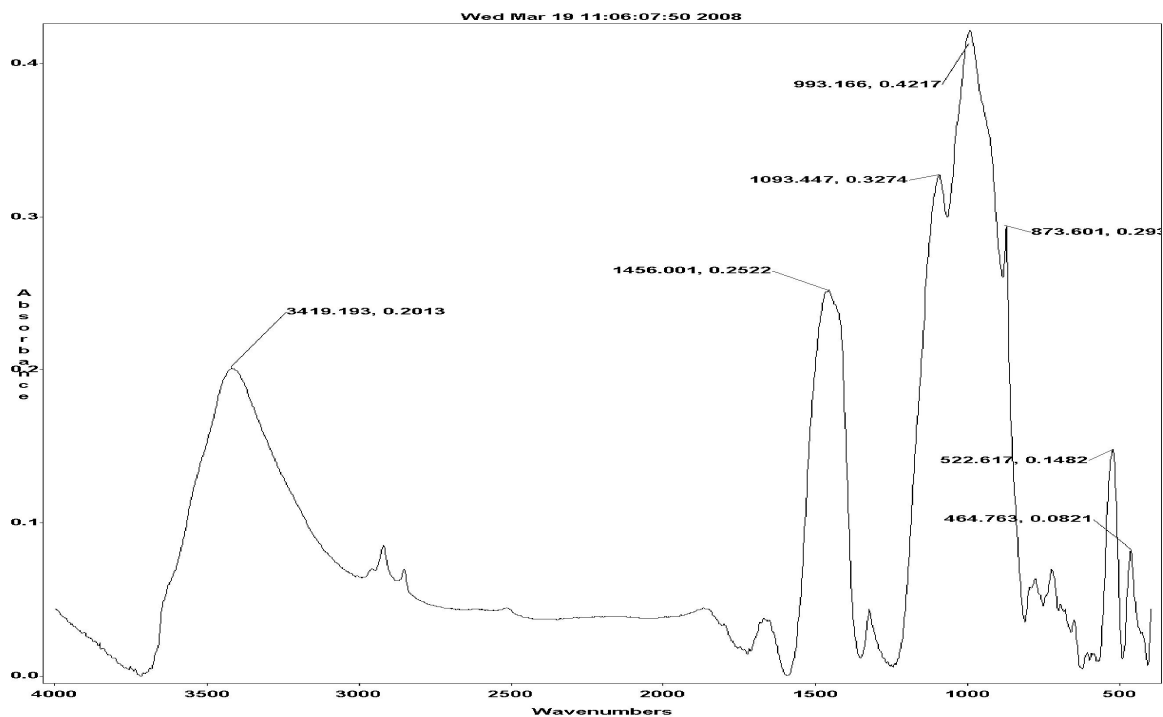


а – қоспасыз ПЦ, ә, б, в – қоспасы бар ПЦ.

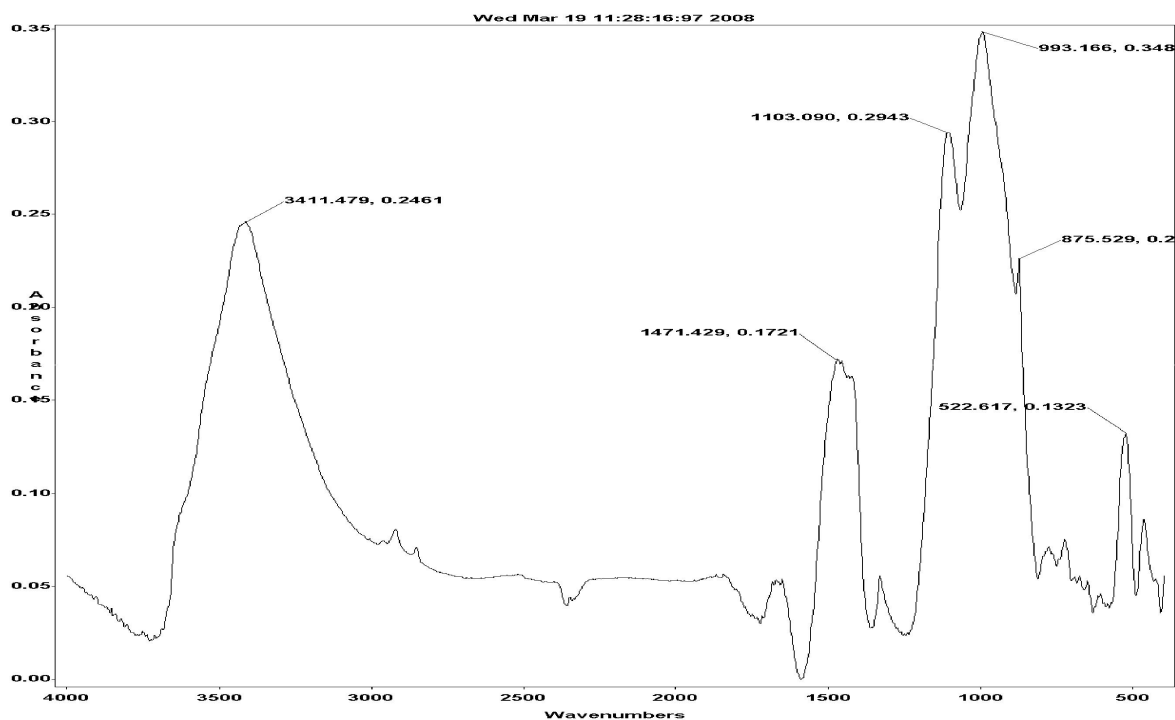
2-сурет – Цемент бетінің микросуреті (20 есе үлкейтілген)

Қоспаның түріне байланысты цемент бөлшектерінің таралуы әртүрлі болып келеді. Метилцеллюлозасы мен басқа да толтырғыштары бар цемент қоспасының құрылымы біркелкі әрн тығыз болып келетінін байқауа болады.

Қоспалардың әсерін инфрақызыл спектрлерінің әсерімен зерттелген. Цементті пасталардың қоспасыз және қоспамен үлгілерінің ИҚ-спектрлері жазылған. 3–4-суреттерде жай және қоспасы бар ПЦ ИҚ-спектрлері көрсетілген.



3-сурет – Қоспасыз ПЦ үлгілерінің ИҚ-спектрі



4-сурет – Көміртекті наноматериалдары бар ПЦ үлгілерінің ИҚ-спектрі

Қоспамен және қоспасыз жасалған цементті пасталар үшін алынған ИҚ-спектрлерін салыстыра отырып модификацияланған үлгілердің ИҚ-спектрлері өзгергенін байқауға болады. Бұл модификаторлар қатысында цементтің химиялық құрамдастарының толығымен әрекеттескенін көрсетеді. Кальций иондары толығымен цемент құрамына енетін заттармен әрекеттескен. Ол жайлы кальций иондарына сай келетін ($2820-2900 \text{ см}^{-1}$) жұтылу жолағының жоғалуы себеп. Жалпы жағдайда толтырғыштардың қатысында қатаудың баяулауы цемент бөлшектерінің бетінде адсорбциялық қабаттың түзілуінен кальцийдің еруі төмендеуі және суда еріген кальций эктастың қанықтығын төмендете отырып гидратацияның жоғалуы себеп болып отыр.

Қорытынды. КНТ қоспасының цементті тастың электрлік кедергісі мен беріктігіне әсері зерттелді. КНТ цементтің меншікті электр кедергісін 1,7 есеге төмендетеді де, ал беріктігін керісінше 1,6 есе арттырады. Сонымен, көміртекті наноматериалдардың композициялық материалдарға енгізу композиттік механикалық қасиеттерін арттыратыны анық көрініп отыр.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Пономарев А.Н. «Технико-экономические аспекты и результаты практической модификации конструкционных материалов микродобавками нанодispersных фуллероидных модификаторов» // Вопросы материаловедения. – 2003. – №3(35). – С. 49-57.
- [2] Odgen J. Herbert US Patent W02006091185, 2006-08-31.
- [3] Елецкий А.Н. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170, № 2. – С. 113.
- [4] Французов В.К., Петрусенко А.П., Пешнев Б.В., Лapidус А.Л. Волокнистый углерод и области его технического применения // Химия твердого топлива. – 2000. – № 2. – С. 52-66.
- [5] Qian D., Dickey E., Andrews R., Rantell T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites // Applied physics letters. – 2000. – Vol. 76. – P. 2868-2870.
- [6] Баннов А.Г., Варенцов В.К., Чуканов И.С., Городилова Е.В., Кувшинов Г.Г. Сравнительный анализ способов окислительной модификации углеродных нановолокон // Физико-химия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 2. – С. 1-9.
- [7] Макунин А.В., Бачурин К.Е., Воробьева Е.А., Сердюков А.А., Тимофеев М.А., Чеченин Н.Г. Морфологические различия строения углеродных наноструктур, синтезированных различными методами // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 4. – С. 66-70.
- [8] Макунин А.В., Чеченин Н.Г., Сердюков А.А., Бачурин К.Е., Воробьева Е.А. Технологические аспекты синтеза наноструктур электродуговым и газопиролитическим методами // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 6. – С. 38-41.
- [9] Ежовский Ю.К. Поверхностные наноструктуры – перспективы синтеза и использования // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 1. – С. 56-63.
- [10] Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48, № 15. – С. 12-20.
- [11] Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 45-65.
- [12] Awasthi K., Srivastava A., Srivastava O. Synthesis of carbon nanotubes // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2005. – Vol. 5, № 10. – P. 1616-1636.
- [13] Dai H. Carbon nanotubes: synthesis, integration and properties // Acc. Chem. Res. – 2002. – Vol. 35. – P. 1035-1044.
- [14] Wang Y., Santiago-Avilys J.J., Furlan R., Ramos I. Pyrolysis temperature and time dependence of electrical conductivity evolution for electrostatically generated carbon nanofibers // Trans. Nanotechnol. – 2003. – Vol. 2, № 1. – P. 39-43.
- [15] Мансурова Р.М. Физико-химические основы синтеза углеродсодержащих композиций. – Алматы: «XXI век», 2001. – 180 с.
- [16] Французов В.К., Петрусенко А.П., Пешнев Б.В., Лapidус А.Л. Волокнистый углерод и области его технического применения. // Химия твердого топлива. – 2000. – № 2. – С. 52-66.
- [17] Берлин А.А. Углеродные волокна и углекомпозиты. – М.: Мир, 1988. – 331 с.
- [18] Mansurova R.M., Mansurov Z.A. Carbon Containing Compositions // Transactions on Electrical and Electronic Materials. – 2001. – Vol. 2, № 2. – P. 5-15.
- [19] Крутиков В.А., Дидик А.А., Яковлев Г.И., Кодолов В.И., Бондарь А.Ю. Композиционный материал с наноразмерными углеродными нанотрубками // Альтернативная энергетика и экология, 2005. – Т. 24, № 4. – С. 36-41.
- [20] Колесников Б.Я., Мансуров З.А. Физические методы исследования химии. – Алматы: Қазақ университеті. – 264 с.

REFERENCES

- [1] Ponomarev A.N. *Questions of material science*, **2003**, 3, 35, 49-57 (in Russ.)
- [2] Odgen J. Herbert US Patent W02006091185, 2006, 08, 31. (in Eng.)
- [3] Yeletskiy A.N. Journal «*Successes of physical sciences*», **2000**, 170, 2, 113 (in Russ.)
- [4] Frantsuzov V.K., Petrusenko A.P., Peshnev B.V., Lapidus A.L. *Chemistry of solid fuel*, **2000**, 2, 52-66 (in Russ.)
- [5] Qian D., Dickey E., Andrews R., Rantell T. *Applied physics letters*, **2000**, 76, 2868-2870 (in Eng.)
- [6] Makkunin A.V., Bachurin K.E., Borobyeva E.A., Serdukov A.A., Timofeev M.A., Chechenin N.G. *Physics and*

chemistry of processing metals, **2011**, 4, 66-70 (in Russ.)

[7] Makkunin A.V, Bachurin K.E., Borobyeva E.A., Serdukov A.A., Timofeev M.A., Chechenin N.G. *Physics and chemistry of processing metals*, **2011**, 4, 38-41 (in Russ.)

[8] Ezhovskiy U.K. *Soross educational journal*, **2000**, 6, 1, 56-63 (in Russ.)

[9] Rakov E.G. *Russian chemical journal*, **2004**, 48, 15, 12-20 (in Russ.)

[10] Rakov E.G. *Success of chemistry*, **2000**, 69, 1, 45-65 (in Russ.)

[11] Awasthi K., Srivastava A., Srivastava O. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2005**, 5, 10, 1616-1636 (in Eng.)

[12] Dai H.. *Chem. Res.*, **2002**, 35, 1035-1044 (in Eng.)

[13] Wang Y., Santiago-Avilys J.J., Furlan R., Ramos I. *Trans. Nanotechnol.*, **2003**, 2, 1, 39 – 43. (in Eng.)

[14] Bannov A.G., Varentsov V.K., Chukanov I. S., Gorodilova E.V., Kuvshinov G.G. *Physical chemistry of surface and protection of metals*, 2012, 48, 2, 1-9 (in Russ.)

[15] Mansurova R.M. Physical chemistry basis of a synthesis of carbon containing composites. Almaty: «XXI vek», **2001**, 180 p. (in Russ.)

[16] Frantsuzov V.K., Petrusenko A.P., Peshnev B.V., Lapidus A.L. *Chemistry of solid fuel*, **2000**, 2, 70-75 (in Russ.)

[17] Berlin A.A. Carbon fibers and carbon composites. M.: Mir, **1988**. 331 p. (in Eng.)

[18] Mansurova R.M., Mansurov Z.A. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **2001**, 2, 2, 5-15. (in Eng.)

[19] Krutikov V.A., Didik A.A., Yakovleva G.I., Kodolov V.A. *Alternative energy and ecology*, **2005**, 24, 4, 36-41 (in Russ.)

[20] Kolesnikov B.Ya., Mansurov Z.A. Physical methods research of chemistry: Almaty, Kazakh universiteti. **2009**. 264 p. (in Russ.)

УПРОЧНЕНИЕ ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Б. К. Динистанов, Ж. О. Калимбетова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: прочность, наноматериалы, нанотрубки, портландцемент, пиролиз.

Аннотация. Предоставленная статья посвящена укреплению цемента на основе углеродных наноматериалов. В ходе работы были синтезированы углеродные наноматериалы пиролизом бензола. С целью повышения выхода продукта было рассмотрено применения катализатора. Морфология полученных углеродных наноматериалов исследовано электронно-микроскопическим методом. При внедрении добавок к цементу, углеродные наноматериалы были функционализированы методом бромирования. Углеродные наноматериалы добавили в цементную матрицу обыкновенным методом перемешивания. Готовые формируемые цементные камни были тестированы на прочность и электрическое сопротивление. В результате добавления наполнителей прочность цементной смеси увеличилось на 1,6 раз, а электрическая сопротивляемость наоборот уменьшилось на 1,7 раз. Следом, структура цементного камня было оценено микрофотографией и снимали ИК-спекры. Полученные снимки спектров показали, что в цементном камне, в которых есть добавки, уменьшается концентрация ионов кальция, то есть образовывается комплекс с функциональными группами наполнителя. Это позволяет одинаковому распределению наноматериала по матрице. Полученный композитный материал может использоваться в строительстве в качестве инновационного нового нанобетона вместо обычного. Исследования показало, что углеродные наноматериалы благотворно влияет на механические свойства цементным композитам.

Поступила 03.06.2015г.