

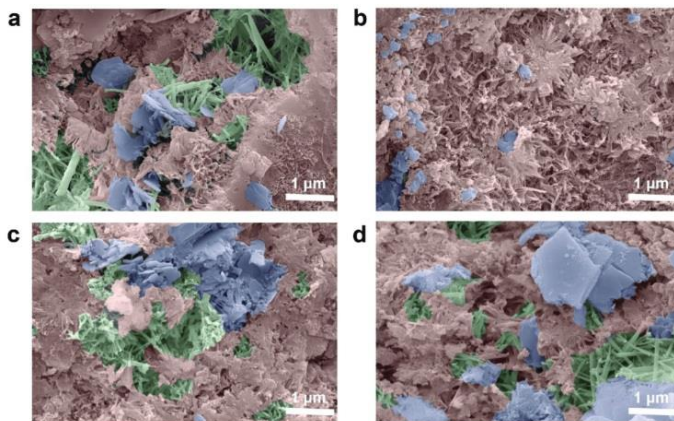
СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ДОБАВКОЙ НАНОПЛАСТИНОК ГРАФИТА

Дмитриев А.В.¹, Ахмедьянов Р.М.¹, Лукьянов Н.С.²

¹НИИСТРОМ, Челябинск, ²СИЛУР, Пермь

УЛУЧШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТА.

Источник : Szojda L. High-Performance Graphene-Based Cementitious Composites. Advanced Science. 2019; doi:10.1002/ADVS.201801195



СЭМ-изображения образцов а) CI-R, b) CI-G-0,05, c) CI-GO-0,05 и d) CI-GF-0,05 , 28 дней. Красный, зеленый и фиолетовый цвета представляют: Фаза C-S-H, кристаллы этtringита (гидросульфoалюминат кальция) и гидроксида кальция, соответственно.

Реф.	Добавка ГНП (ОГ)	Увеличение прочности
26	0,04 % по массе 0,03 % по массе	Прочность на сжатие: 25 % Прочность на изгиб: 57 %
32	0,2 мас. %	Прочность на сжатие: 11 %
34	0,022 % по массе	Прочность на сжатие: 23 % Прочность на изгиб: 25 %
29	0,04 % по массе	Прочность на сжатие: 15 %
25	0,05 % по массе	Прочность на сжатие: 24 % Прочность на изгиб: 49 %
27	0,08 % по массе 0,04 % по массе	Прочность на сжатие: 47 % Прочность на изгиб: 14 %
28	0,04 % по массе	Прочность на разрыв: 67 %

[25] Z. Pan, L. He, L. Qiu, A. H. Korayem, G. Li, J. W. Zhu, F. Collins, D. Li, W. H. Duan, M. C. Wang, Cem. Concr. Compos. 2015, 58, 140.

[26] M. Wang, R. Wang, H. Yao, S. Farhan, S. Zheng, C. Du, Constr. Build. Mater. 2016, 126, 730.

[27] W. Li, X. Li, S. J. Chen, Y. M. Liu, W. H. Duan, S. P. Shah, Constr. Build. Mater. 2017, 136, 506.

[28] X. Li, Z. Lu, S. Chuah, W. Li, Y. Liu, W. H. Duan, Z. Li, Composites, Part A 2017, 100, 1.

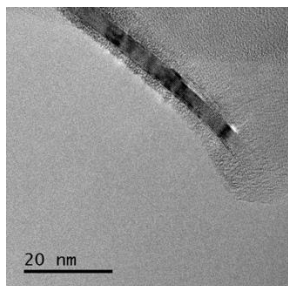
[32] H. Yang, M. Monasterio, H. Cui, N. Han, Composites, Part A 2017, 102, 263.

[34] L. Zhao, X. Guo, C. Ge, Q. Li, L. Guo, X. Shu, J. Liu, Composites, Part B 2017, 113, 308.

МОДИФИКАЦИЯ БЕТОНА ДОБАВКОЙ ГНП

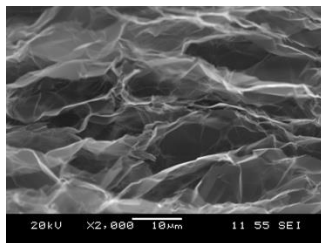
- Нанопластинки графита (ГНП) применяют для упрочнения цементного камня в составе бетонов [1]. Добавка ГНП в количестве $\sim 0,06\%$ от веса цемента увеличивает прочность бетона. При большей и меньшей концентрациях прочность бетона не возрастает. Для опытов используют обычный состав бетона, включая порошок цемента и наполнитель. Особенность исследований в использовании химического действия ГНП как центров кристаллизации.
- ГНП получают ультразвуковым измельчением терморасширенного графита (ТРГ). Он состоит из вермикулятивных частиц с сотовой структурой. Это использовано для утолщения стенок слоями каменноугольного пека. При прессовании образуется слоистый наноструктурированный материал. В составе цементного раствора также возможно самопроизвольное образование сотовой структуры из ГНП.
- Концентрация ГНП мала, их трудно выделить. Особенность микроструктуры цементного камня состоит в размере кристаллитов субмикронного размера. Также не учитывается неполное растворение частиц цементного порошка. Нанопластинки распределяются в пространстве между частицами порошка с образованием сотовой структуры.
- Сотовая структура создает внутренний каркас в цементном камне. Стенки сот утолщаются слоями кристаллогидратов. Внутри сот закрыты поры и крупные частицы порошка цемента. Сотовая структура упрочняет цементный камень и снижает его проницаемость, закрывает не растворенные крупные частицы цементного порошка.
- При характеристике сотовой структуры в составе цементного камня нужно учитывать дисперсность ГНП и порошка цемента. Частицы ГНП имеют латеральные размеры менее 10 мкм, порошки цемента имеют средние размеры 15 – 20 мкм. Также крупность порошка цемента допускает остаток на сите 80 мкм менее 15%.

НАНОПЛАСТИНКИ НА ФИЛЬТРЕ И В МАТЕРИАЛЕ КОМПОЗИЦИИ



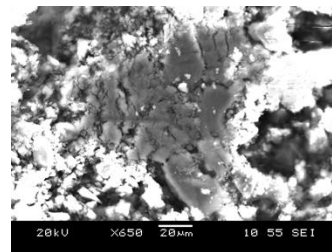
ГНП, снимок ПЭМ

1



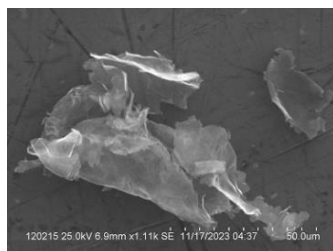
Сотовая структура ТРГ

2



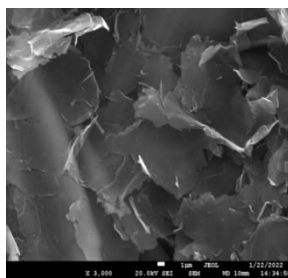
Поверхность разрушения, 3
композит ТРГ - к/у пек

3



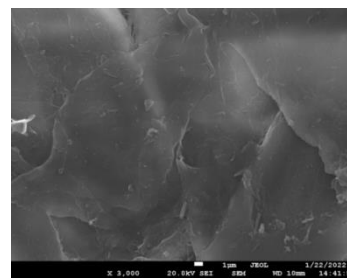
ГНП, глобула

4

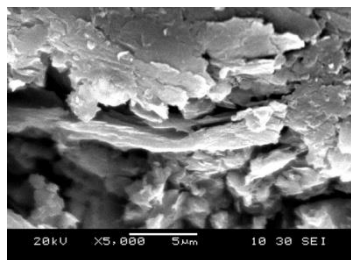


ГНП, осадок на волокне бумажного фильтра

5

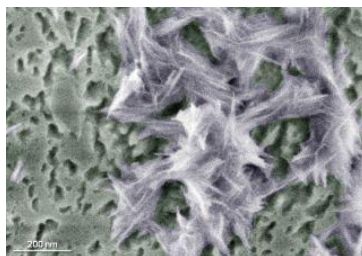


6

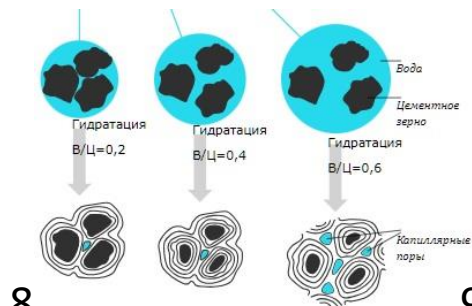


Пластиноччатая структура,
композит ТРГ- к/у пек

7



Микроструктура цементного
камня (ВИКИ)



8

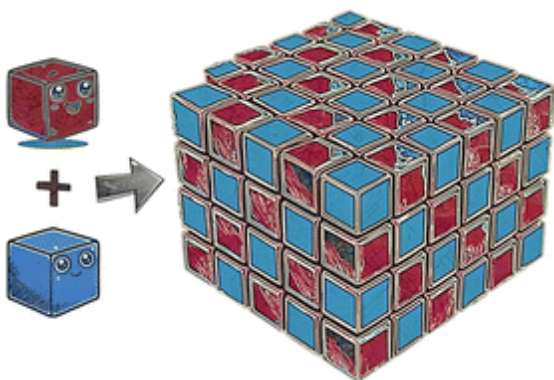
Гидратация порошка цемента,
схема (ВИКИ)

9

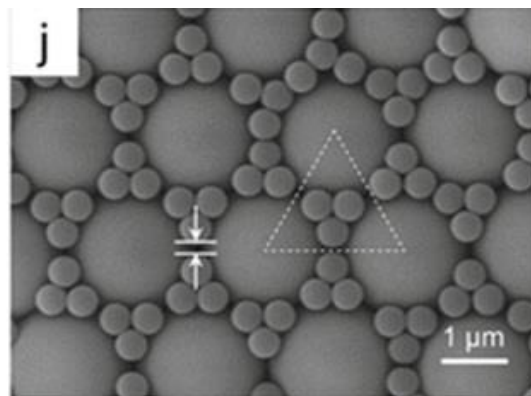
«Совместная сборка коллоидных частиц нанометрового и субмикрометрового размера ...» – публикация 2025 года

«Несмотря на достижения в области вычислительной химии и моделирования, открытие новых материалов по-прежнему остаётся в значительной степени эмпирическим процессом, часто напоминающим искусство, а не точную науку. Перспективным подходом является создание суперорганизмов из строительных блоков, обладающих полезными свойствами. В частности, универсальными строительными блоками для этой цели служат монодисперсные коллоидные частицы нанометрового и субмикрометрового размера. Их сборка стала популярным методом создания суперорганизмов «снизу вверх». Когда два или более типов коллоидных частиц объединяются, они образуют многокомпонентные суперобложки, которые часто называют метаматериалами. Благодаря синергетическому взаимодействию между различными частицами возникают разнообразные упорядоченные структуры и новые свойства.»

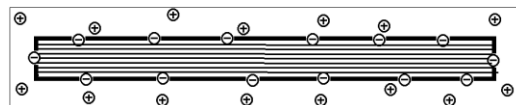
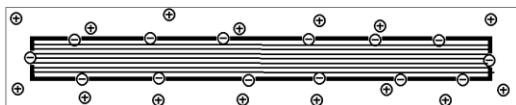
Javier Fonseca, Li Jiao, Anna Broto-Ribas, Gurvinder Singh & Angang Dong. Co-assembly of nanometer- and submicrometer-sized colloidal particles into multi-component ordered superstructures. *Soft Matter*, 2025, 21 , 5583-5654. DOI: 10.1039/D5SM00247H (Review Article)



Сверхструктура в результате взаимодействия частиц.



СЭМ-изображение, бинарный коллоид, 350 нм и 2 мкм, кристалл.



ГНП в цементном растворе окружены оболочкой, как коллоидные частицы..

МОДЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ТРГ И КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

На основе терморасширенного графита (ТРГ) получают слоистый углерод-углеродный материал. Его получили в результате распределения расплава каменноугольного пека (92% вес.) по стенкам сот ТРГ. Полученную смесь размалывали в шаровой мельнице и прессовали лабораторные заготовки, их обжигали и графитировали в условиях электродного производства. Прочность материала после обжига значительно выше, чем после графитации, кристаллическая структура пекового кокса соответствует трудно графитируемым коксам, см. табл. 1. Графитация пекового кокса снижает прочность материала. Кристаллическая структура и прочностные свойства графита стенок сот ТРГ сохраняются.

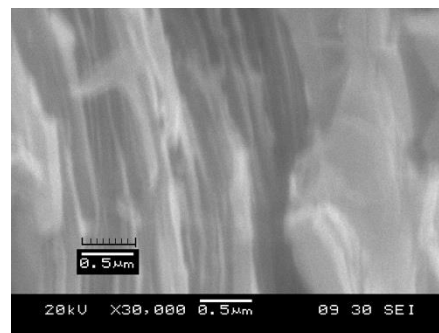
Свойства композиционного материала ТРГ-каменноугольный пек

№	Термообработка	d_k , г/см ³	$\sigma_{сж}$, МПа	d_{002} , кокс	d_{002} , ТРГ
1	Обжиг	1,52	130	0,36	0,337
2	Графитация	1,65	75	0,35	0,34

Для вычисления толщины листочков ТРГ использовали формулу:

$$H_{ЛТРГ} = \frac{H_{слоя} d_k \gamma}{d_{кТРГ} \eta},$$

где: $H_{ЛТРГ}$ и $H_{слоя}$ - толщина листочков ТРГ и слоя пека и листочка, d_k и $d_{кТРГ}$ - удельные веса фаз, $\eta = \eta_{ок} \times \eta_{обж}$, где $\eta_{ок}$ и $\eta_{обж}$ - выхода при окислительной и термической обработке шихты, γ - доля ТРГ в шихте.



МОДИФИКАЦИЯ БЕТОНА ДОБАВКОЙ ГНП

Состав шихты включал порошок цемента, крупнозернистый наполнитель и ГНП. Для изготовления лабораторных образцов использовался состав из шлака 600 г. и шамота 3000 г., а также цементного порошка 1400 г. и воды 800 мл. Удельная поверхность цементного порошка составляла 3200 см²/г. Добавка на замес в 1 кг порошка цемента 600 мг нанопластинок графита составит 144.8 мг на килограмм уложенного бетона.

Для модификации цементного камня применяли нанопластины производства «СИЛУР», полученные ультразвуковым диспергированием ТРГ в газовой среде, Технические условия ТУ 23.99.14–029–93978201–2022 «МАТЕРИАЛ ГРАФЕНОВЫЙ». В состав бетона нанопластины добавляли на стадии перемешивания, лабораторные образцы в виде кубиков выдерживали стандартные 28 суток, и дополнительно отжигали при 800°C на воздухе. Добавка 0,06% от веса цемента нанопластинок приводит к упрочнению бетона, при большей и меньшей концентрациях эффект увеличения прочности не наблюдается. Выжигание нанопластинок сохраняет эффект упрочнения, что свидетельствует о структурировании цементного камня.

Механические свойства образцов бетона с добавками ГНП

№ №	ГНП, вес. %	$\sigma_{сж}$, МПа		$\sigma_{изг}$, МПа		Усадка, %
		Исходн.	Обжиг 800°C	Исходн.	Обжиг 800°C	
1	0,0	65,4	35,9	4,51	5,58	0,81
2	0,006	66,5	35,7	5,35	5,53	0,64
3	0,06	78,0	40,7	6,34	5,97	0,63
4	0,6	66,0	36,1	4,54	4,91	0,64

ФОРМУЛА ДЛЯ РАСЧЕТА ЯЧЕЙКИ

ЧАСТИЦА ЦЕМЕНТА - ГНП

Для расчета использовали элементарную ячейку в виде куба с центральным ядром из частицы порошка цемента, также с формой куба. Поверх частицы расположен слой водного раствора, поверхность ячейки состоит из одного слоя ГНП. Размер ребра кубической ячейки равен:

$$D_{\text{ц}} = 3P_{\text{ц}}H_{\text{г}}\rho_{\text{г}}(1 + \eta\rho_{\text{ц}} / \rho_{\text{в}})^{2/3} / P_{\text{г}}\rho_{\text{ц}} \quad (1)$$

Куб с ребром $D_{\text{ц}}$, частица цемента с ребром $D_{\text{ц}}$. Вес добавки ГНП $P_{\text{г}}$, толщина ГНП $H_{\text{г}}$, навеска цемента $P_{\text{ц}}$. Отношение веса воды и порошка цемента η . При расчете принимали плотность цемента $\rho_{\text{ц}} = 3 \text{ г/см}^3$, плотность графита $\rho_{\text{г}} = 2.24 \text{ г/см}^3$, плотность воды $\rho_{\text{в}} = 1.24 \text{ г/см}^3$, отношение веса воды и порошка цемента $\eta = 0.4$. Результаты вычислений $D_{\text{ц}}$ составляют 33.6 мкм для $H_{\text{г}} = 5.3 \text{ нм}$, и 160 мкм для $H_{\text{г}} = 25 \text{ нм}$.

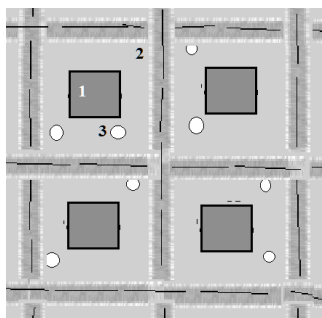


Схема ячеек с минерализованной частицей (1), каркасом из нанопластинок графита с оболочками (2), пор (3) в составе цементного камня (фон)

Для характеристики распределения ГНП по стенкам сот в цементном камне использовали формулу (2). Результаты приведены в таблице.

$$\delta S_{\text{я}} = 0,0006\rho_{\text{ц}}D_{\text{ц}} / 3P_{\text{ц}}\rho_{\text{г}}H_{\text{г}}(1 + \rho_{\text{ц}}\eta)^{2/3} \quad (2)$$

Распределение ГНП на поверхности ячеек в цементном камне

№ №	$D_{\text{ц}}$, мк	$S_{\text{ц}}$, см ²	$S_{\text{я}}$, см ²	$\delta S_{\text{я}}$ при $P_{\text{г}}=0,06\%$, отн. ед.	
				$H_{\text{г}} = 5.3 \text{ нм}$	$H_{\text{г}} = 25 \text{ нм}$
1	8,37	3200	2720	0,248	0,053
2	15	1786	1515	0,445	0,0945
3	20	1340	1135	0,595	0,126

Выводы.

Добавка ГНП распределяется в водном растворе между частицами порошка цемента и приводит к образованию каркасных ячеистых макроструктур.

Оптимальное количество добавки ГНП определяется формированием каркаса из сот со стенками из одного слоя ГНП.

На поверхности ГНП образуются слои из кристаллогидратов, что упрочняет цементный камень образованием внутреннего ячеистого каркаса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krystek M. et al. High-Performance Graphene-Based Cementitious Composites // *Advanced Science*. 2019. № 6.
2. Дмитриев А.В. ХТТ. 2013. № 6.