

Особенности цементных композитов с углеродными наноструктурами

Т.Г. Макеева¹, А.Я. Хавкин²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, Россия

Поступила в редакцию 04.02.2016

Рассмотрено влияние углеродных наноструктур на прочностные свойства цементных композитов. Введение дисперсных добавок в виде углеродных однослойных и многослойных нанотрубок в композиты на основе цемента и грунта разной дисперсности одного генезиса позволяет улучшать их механические характеристики. Увеличение количества спин-поляризованных электронов связанной воды и уменьшение размера пор способствует эффективной модификации цементных композитов с углеродными наноструктурами. С увеличением дисперсности полиминерального грунта при оптимальной концентрации углеродных нанотрубок толщина пленки новообразований и ее энергия связи в композите возрастают. Показано, что модификация цементных композитов углеродными наноструктурами повышает их прочность в зависимости от дисперсности их составляющих, содержания и структуры углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: цемент, грунт, композит, дисперсность, структура, углеродные нанотрубки, прочность
DOI: 10.18599/grs.18.1.10

Огромную роль в повышении нефтеотдачи играют методы интенсификации добычи нефти. Важнейшей группой этих методов являются технические методы, включающие гидроразрыв, различные виды перфорации, резку боковых стволов и другие (Хавкин, 2010). Во всех этих методах основой эффективной их реализации являются прочностные свойства заколонного цементного камня.

Одним из недостатков композитов на основе портландцемента является малая устойчивость к трещинообразованию. Как показали исследования, увеличить прочность цемента можно добавкой в цементный раствор геопатических доз углеродных наноструктур – углеродных нанотрубок (УНТ): введение наноразмерных углеродных добавок (в том числе углеродных нанотрубок) в структуру композитного бетона позволяет уменьшить трещинообразование и повысить прочностные показатели бетона за счет передачи нагрузки с цементного камня на высокопрочные и эластичные УНТ (Хавкин, 2010; Coleman et al., 2006; Ткачев и др., 2007; Ахмешина, Кодолов, 2010).

Предварительно нами, совместно с рядом коллег (Макеева и др., 2015), были изучены свойства УНТ. Композитные материалы на основе цемента с добавкой УНТ были изготовлены по стандартной методике в специальных цилиндрических формах диаметром 1,65 см², уплотнении давлением 3 МПа при водоцементном соотношении В/Ц = 1,8, плотностью 1,8 г/см³. Сформированные композиты хранились в воздушно-влажной среде. Для исследования были выбраны полиминеральные грунты разного гранулометрического состава флювиогляциального генезиса *flms*. При этом были использованы добавки цемента СМС 90 СБ в количестве 10 %. Испытания на одноосное сжатие образцов были проведены с помощью прибора П-12 М и ИМ-Р4 по стандартной методике (Трофимов, Королев, 2008). В качестве нанодисперсной добавки к цементу были использованы многослойные и однослойные углеродные нанотрубки в количестве 0,01-0,1 % масс. при сухом способе введения (Хавкин, 2010; Ахмешина, Кодолов, 2010; Макеева, 2015).

Цементно-композиционные смеси являются энергетически неоднородными системами и обладают высокой концентрацией электронов и спин-поляризованных электронов (связанная вода), и это позволяет регулировать их как зарядовые, так и спиновые электронные состояния, что является основой для разработки композиционных материалов с заданными свойствами. Перспективность подхода, использующего ультрадисперсные частицы УНТ, для создания композитных материалов на основе цемента основана на том, что на атомно-молекулярном уровне можно воздействовать на пленки связанной воды цемента, изменяя, таким образом, реакционную способность компонентов композита. В связи с этим, в цементных композитах с УНТ возрастает роль дисперсности и структурно-минеральных особенностей при прочих равных условиях.

Влияние УНТ на структурообразование композитных материалов существенным образом зависит от их свойств. В цементных композитах с более дисперсными грунтами появляется большее количество новообразований по сравнению с менее дисперсными грунтами при прочих равных условиях. Увеличение количества спин-поляризованных электронов связанной воды и уменьшение размера пор способствует эффективной модификации цементных композитов с углеродными наноструктурами. Это происходит за счет дополнительных элементов армирования композита и координационного взаимодействия пленочной воды с минералами цемента. При этом наблюдается сближение частиц и уменьшение порового пространства, что приводит к изменению структуры композита.

Структурно-текстурные особенности композитов на основе цемента с разными типами грунтовой основы и с углеродными добавками определяются компонентным составом композита, размером и морфологическими особенностями слагающих их элементов, их пространственным расположением и характером их взаимодействия с новообразованиями. При повышении содержания УНТ с 0,01% до 0,1 % их активность снижается, как и эффект повышения прочностных свойств, что скорее всего

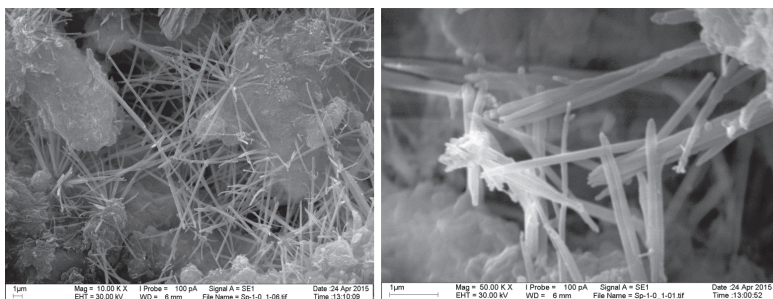


Рис. 1. Плотнупакованная и сетчатая микроструктура цементного композита со спутанно-волоконистой, неупорядоченной структурой многослойной УНТ на основе песка пылеватого (слева увеличение 10.00 К X, справа – 50.00 К X, фото М.С. Чернова).

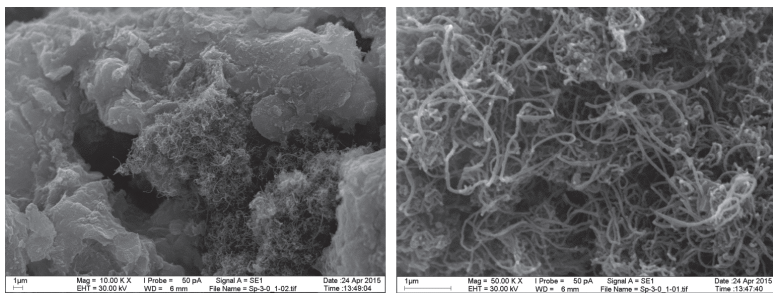


Рис. 2. Плотнупакованная микроструктура соспутанно-волоконистой, неупорядоченной структурой многослойной УНТ на основе суглинка тяжелого (слева увеличение 10.00 К X, справа – 50.00 К X, фото М.С. Чернова).

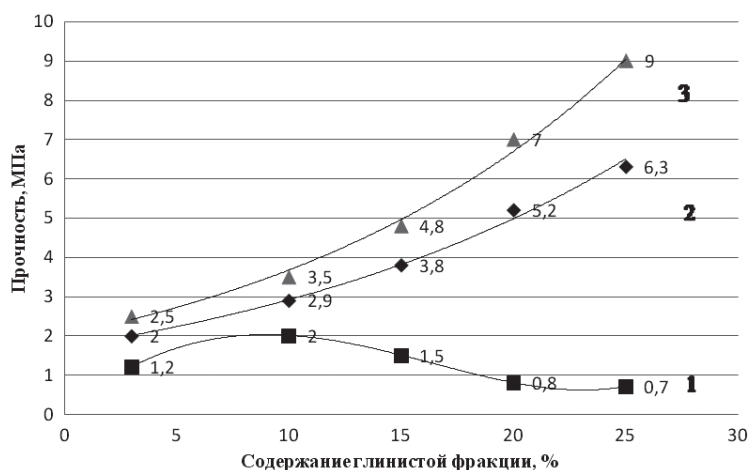


Рис. 3. Изменение прочности композитов цемента на основе грунтов разной дисперсности в зависимости от содержания глинистой фракции при содержании многослойных УНТ: 1 – 0 %; 2 – 0,1 %; 3 – 0,01 %.

обусловлено нарушением нормального хода процесса гидратации клинкерных минералов цемента, а также возрастания роли микродефектов в объеме УНТ.

Естественно, что в процессе создания бетонов используются различные грунты в качестве структурообразующего элемента. При этом существенную роль играют пленки, адсорбированные на поверхности частиц кварцевого песка (Рахимбаев и др., 2014).

Как показали исследования, эффективность воздействия углеродных наноструктур на пленки полиминеральных грунтов разной дисперсности находится в экспоненциальной зависимости от кристаллохимической природы пленок гетерогенной поверхности и возрастает в ряду: кремнеземистые > железистые > иллитовые > смектитовые.

В этой же последовательности в зависимости от дисперсности грунта возрастает и емкость обмена.

Большая роль наноконпонентов грунтов в их структурно-фильтрационных свойствах показана в (Изотов, Ситдикова, 2007). Проведенные нами исследования показали, что при одинаковом содержании добавок наиболее эффективны многослойные углеродные трубки со спутанно-волоконистой беспорядочной микроструктурой по сравнению с однослойными углеродными трубками с псевдоглобулярной упорядоченной микроструктурой при сухом способе введения в композит.

Исследование микроструктуры цементного композита с УНТ на основе грунтов разной дисперсности показало, что композиты с одинаковым содержанием УНТ, но разными по дисперсности грунтами имеют разную структуру (Рис. 1, 2).

Наши исследования прочности цементных композитов на основе грунтов с различным содержанием глинистых фракций (3 % – песок пылеватый; 10 % – супесь твердая; 15 % – супесь пластичная; 20 % – суглинок легкий; 25 % – суглинок тяжелый) показали, что наибольшее упрочнение достигается при некотором промежуточном значении содержания многослойных УНТ в диапазоне 0-0,1 % (вокруг 0,01 %-ного) при любом типе цементобразующих грунтов (Рис. 3).

Таким образом, введение дисперсных добавок в виде углеродных однослойных и многослойных нанотрубок в композиты на основе цемента и грунта разной дисперсности одного генезиса позволяет улучшать их механические характеристики. Увеличение количества спин-поляризованных электронов связанной воды и уменьшение размера пор способствует эффективной модификации цементных композитов с углеродными наноструктурами. С увеличением дисперсности полиминерального грунта при оптимальной концентрации углеродных нанотрубок толщина пленки новообразований и ее энергия связи в композите возрастает.

Литература

- Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gunko Y.K. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*. 2006. V. 44. Pp. 1624-1652.
- Ахмешина Л.Ю., Кодолов В.И. Особенности технологии модификации бетонных композиций углеродными металлосодержащими наноструктурами. *Мат. II Межд. научн.-практ. конф. «Наноявления при разработке месторождений углеводородного сырья: от наноминералогии и нанохимии к нанотехнологиям»*. М: Нефть и газ. 2010. С. 384-388.
- Изотов В.Г., Ситдикова Л.М. Наноминеральные системы нефтяного пласта и их роль в процессе разработки. *Георесурсы*. 2007. № 3. С. 21-23.
- Макеева Т.Г. Структура, морфологические особенности и свойства грунтовых композитных материалов на основе цемента разного состава. *Грунтоведение*. 2015. № 2. С. 26-39.
- Макеева Т.Г., Хавкин А.Я., Егоров Ю.М. и др. Особенности свойств углеродных нанотрубок. *Естественные и технические науки*. 2015. № 11. С. 491-499.
- Рахимбаев Ш.М., Тольпина Н.М., Карпачева Е.Н. Роль пленок, адсорбированных на поверхности частиц природного кварцевого песка, в процессах пластификации бетонных смесей. *Промышленное и гражданское строительство*. 2014. С. 15-18.

Ткачев А.Г., Михалева З.А., Ладохина М.Н., Жутова Е.А. Модифицирование строительных композитов углеродными наноматериалами. *Энергетика и экология*. 2007. № 9. С. 56-59.

Трофимов В.Т., Королев В.А. Лабораторные работы по грунтоведению. М: Высшая школа. 2008. 518 с.

Хавкин А.Я. Наноявления и нанотехнологии в добыче нефти и газа. М: ИИКИ. 2010. 692 с.

Для цитирования: Makeeva T.G., Khavkin A.Ya. Особенности цементных композитов с углеродными наноструктурами. *Георесурсы*. 2016. Т. 18. № 1. С. 55-57. DOI: 10.18599/grs.18.1.10

Сведения об авторах

Тамара Григорьевна Makeeva – к. геол.-мин. н., старший научный сотрудник, Лаборатория исследования

влияния геологических факторов на физико-химическое закрепление грунтов, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1

E-mail: makeeva13new@yandex.ru

Александр Яковлевич Хавкин – д. тех. н., директор научного центра Нанотехнологического общества России, профессор, Почетный нефтяник РФ, Лауреат трех отраслевых премий и Медали ЮНЕСКО «За вклад в развитие нанонауки и нанотехнологий»

Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина

Россия, 119991, Москва, пр. Ленинский, д. 65, корп. 1

E-mail: aykhavkin@yandex.ru

Features of Cement Composites with Carbon Nanostructures

T.G. Makeeva¹, A.Ya. Khavkin²

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

²Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russia

Received February 04, 2016

Abstract. In this article we deal with the influence of carbon nanostructures on the strength properties of cement composites. Introduction of dispersed additives in the form of single-walled and multi-walled carbon nanotubes into composites based on cement and soil of different dispersion and similar genesis allows improving their mechanical properties. Increasing the number of spin-polarized electrons in associated water and reducing pore size contributes to the effective modification of cement composites with carbon nanostructures. With increasing dispersion of polymineral soil at the optimal concentration of carbon nanotubes, film thickness of new formation and its binding energy in the composite increases. Modification of cement composites with carbon nanostructures increases their strength depending on dispersion of their constituents, content and structure of carbon nanotubes.

Keywords: cement, soil, composite, dispersion, structure, carbon nanotubes, strength

References

Akhmeshina L.Yu., Kodolov V.I. Features of modification technology of concrete compositions with carbon metal-containing nanostructures. *Materialy II Mezhd. nauch.-prakt. konf. «Nanoyavleniya pri razrabotke mestorozhdeniy uglevodorodnogo syr'ya: ot nanomineralogii i nanokhimii k nanotekhnologiyam»* [Proc. II Int. Sci. and Prac. Conf. «Nanophenomena during hydrocarbon development: from nanomineralogy to nanochemistry and nanotechnology»]. Moscow: Neft' i gaz. 2010. Pp. 384-388.

Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gunko Y.K. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*. 2006. V. 44. Pp. 1624-1652.

Izotov V.G., Sitdikova L.M. Nanomineral systems of oil reservoir and their role in development process. *Georesursy* [Georesources]. 2007. № 3. Pp.21-23. (In Russ.)

Khavkin A.Ya. Nanoyavleniya i nanotekhnologii v dobyche nefiti i gaza [Nanophenomena and nanotechnologies in oil and gas production]. Moscow: ИИКИ. 2010. 692 p.

Makeeva T.G. Struktura, morfologicheskie osobennosti i svoystva gruntovykh kompozitnykh materialov na osnove tsementa raznogo

sostava [The structure, morphological features and properties of soil composite materials based on cement of various compositions]. *Gruntovedenie* [Soil Science]. 2015. № 2. Pp.26-39.

Makeeva T.G., Khavkin A.Ya., Egorov Yu.M. et al. Osobennosti svoystv uglerodnykh nanotrubok [Features of carbon nanotubes properties]. *Estestvennyye i tekhnicheskie nauki* [Natural and Technical Sciences]. 2015. № 11. Pp. 491-499.

Rakhimbaev Sh.M., Tolykina N.M., Karpacheva E.N. Rol' plenok, adsorbiruyemykh na poverkhnosti chastits prirodnoho kvartsevoogo peska, v protsessakh plastifikatsii betonnykh smesey [Role of films adsorbed on the surface of a natural quartz sand in concrete mixed plastifying processes]. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo* [Industrial and civil construction]. 2014. Pp. 15-18.

Tkachev A.G., Mikhaleva Z.A., Ladokhina M.N., Zhutova E.A. Modifitsirovanie stroitel'nykh kompozitov uglerodnymi nanomaterialami [Modifying of construction composites by carbon nanomaterials]. *Energetika i ekologiya* [Energy and Ecology]. 2007. № 9. Pp. 56-59.

Trofimov V.T., Korolev V.A. *Laboratornye raboty po gruntovedeniyu* [Laboratory work on soil science]. Moscow: Vysshaya shkola. 2008. 518 p.

For citation: Makeeva T.G., Khavkin A.Ya. Features of Cement Composites with Carbon Nanostructures. *Georesursy* [Georesources]. 2016. V. 18. No. 1. Pp. 55-57. DOI: 10.18599/grs.18.1.10

Information about authors

Tamara G. Makeeva – PhD, Senior Researcher, Geological Faculty, Lomonosov Moscow State University

Russia, 119234, Moscow, Leninskie gory, 1

E-mail: makeeva13new@yandex.ru

Aleksandr Ya. Khavkin – Doctor of Science, Director of the Scientific Center of Russian Nanotechnological Society, Professor, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University)

Russia, 119991, Moscow, Leninsky prospekt, 65

E-mail: aykhavkin@yandex.ru