

Электрическая проводимость и пьезорезистивные свойства цементного камня с добавлением углеродных нанотрубок

Е.В. Грешкина, Г.Р. Табагуа, М.М. Тамов

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар

Аннотация: В статье представлен обзор научных работ, посвященных исследованию влияния концентрации углеродных нанотрубок (УНТ) на электрическую проводимость и пьезорезистивные свойства цементных бетонов. Приведены полученные различными авторами значения порогов протекания для наномодифицированных бетонов, рассмотрены рекомендации к назначению оптимального содержания нанотрубок в композитах. В результате обзора сделан вывод о необходимости проведения дополнительных целенаправленных исследований, которые позволят произвести оценку зависимости оптимальной концентрации УНТ от их собственных характеристик, метода получения композитов и условий их применения.

Ключевые слова: цементные бетоны, сенсор, углеродные нанотрубки, порог протекания, электрическая проводимость, мониторинг напряженно-деформированного состояния.

Модификация цементных бетонов углеродными нанотрубками

Углеродные нанотрубки (УНТ) с момента их первого синтеза в 1991 году [1] являются объектом пристального внимания в сфере нанотехнологий. Строение УНТ можно представить в виде одного или нескольких слоев графита, свернутых в бесшовную трубку [2, 3]. Открытие углеродных нанотрубок послужило толчком к развитию новых видов композитных материалов. УНТ являются превосходным наполнителем, отличающимся чрезвычайно высокой прочностью [4], высоким модулем упругости, высоким аспектным отношением (т.е. отношением длины к диаметру), большой предельной деформативностью [5], низким объемным весом [6] и пр. По величине электропроводности, зависящей от индекса хиральности, УНТ могут относиться к полупроводникам или проводникам [6]. Введение УНТ в структуру традиционных материалов приводит к модификации их свойств. Это относится и к строительным материалам на минеральных вяжущих. Большинство исследований свойств цементного камня и бетона, изготовленных с добавлением УНТ, выявили повышение их прочности при сжатии и растяжении [7, 8, 9], модуля упругости и вязкости

разрушения [10]. Имеются при этом и результаты, указывающие на отсутствие влияния УНТ на механические свойства цементного камня. Авторами таких исследований отмечается, что наблюдающийся в экспериментах армирующий эффект УНТ («crack bridging») оказывается незначительным вследствие недостаточной прочности сцепления УНТ с окружающей их цементной матрицей [11].

Наномодификация цементного камня приводит к появлению у него пьезорезистивности – зависимости электрического сопротивления от деформированного состояния. Это придает цементному камню дополнительные качества, превращая его, таким образом, в многофункциональный, «умный» (smart) материал. Наличие пьезорезистивности открывает возможность применения модифицированного цементного камня в качестве сенсора для мониторинга напряженно-деформированного состояния строительных конструкций [12]. Коэффициент тензочувствительности сенсоров на цементной основе с добавлением УНТ достигает 400, что на два порядка превышает величину этого показателя для традиционных тензорезисторов [13]. Очевидными преимуществами таких сенсоров является их низкая стоимость и долговечность. Сенсоры могут представлять собой небольшие образцы, изготовленные из наномодифицированного бетона или раствора и закрепленные на поверхности конструкций [14] или размещенные в их теле [15]. Существуют также предложения по применению таких сенсоров для мониторинга интенсивности дорожного движения и весового контроля [16]. Опытным путем подтверждена возможность применения таких сенсоров при разных уровнях напряженно-деформированного состояния, при статических и динамических воздействиях [17]. В настоящей статье выполнен анализ экспериментальных исследований с целью обобщения имеющихся данных, касающихся оптимальной концентрации

УНТ в цементном камне, и определения задач, решение которых могло бы способствовать дальнейшему развитию этого вопроса.

Влияние концентрации УНТ на проводящие и пьезорезистивные свойства цементных композитов

Пьезорезистивные свойства могут быть приданы как бетону, так и цементному раствору (мелкозернистому бетону). В работе [18] оценка пьезорезистивности того и другого при добавлении углеродных волокон (фибр) оценивалось относительным изменением сопротивления $\Delta R/R_0$, где ΔR – изменение сопротивления в процессе испытания, R_0 – начальное сопротивление образца. Этот показатель оказался значительно выше для раствора. Проявление тензочувствительности композитами объясняется изменением электрического сопротивления по контакту цементной матрицы и волокон вследствие проскальзывания последних во время раскрытия трещин. Исходя из этого, причиной более низкого значения показателя $\Delta R/R_0$ у бетона является присутствие в его составе крупного заполнителя, снижающего возможность пересечения трещин волокнами. Этот вывод впоследствии был подтвержден аналогичными исследованиями [19].

Вследствие значительного различия свойств УНТ и цементной матрицы для наномодификации материалов на цементном вяжущем требуется лишь незначительная концентрация УНТ [20]. Придание же этим материалам существенной электрической проводимости требует достижения перколяции (протекания), т.е. состояния, при котором смежные волокна вступают в соприкосновение друг с другом, образуя непрерывный проводящий путь. Необходимая для этого концентрация волокон называется порогом перколяции (протекания) [21]. Электрическое сопротивление цементных композитов с наночастицами изменяется в процессе твердения. Вода в порах

цементного камня выступает в роли участков токопроводящих путей. По мере удаления воды из пор эти пути нарушаются, и общее электрическое сопротивление образца возрастает. Это явление не наблюдается в том случае, если концентрация волокон превышает порог протекания, т.е. проводящие пути образованы связью волокон между собой и не зависят от количества воды в порах. В связи с этим некоторыми исследователями предлагается считать, что порог протекания достигнут в случае, если сопротивление композита не изменяется в процессе твердения цементного камня [22, 23].

Вопрос определения порога протекания для УНТ при различных условиях рассматривался в ряде исследований. В качестве примера на рисунке 1 приведена полученная в работе [24] зависимость удельной электропроводности от концентрации УНТ.

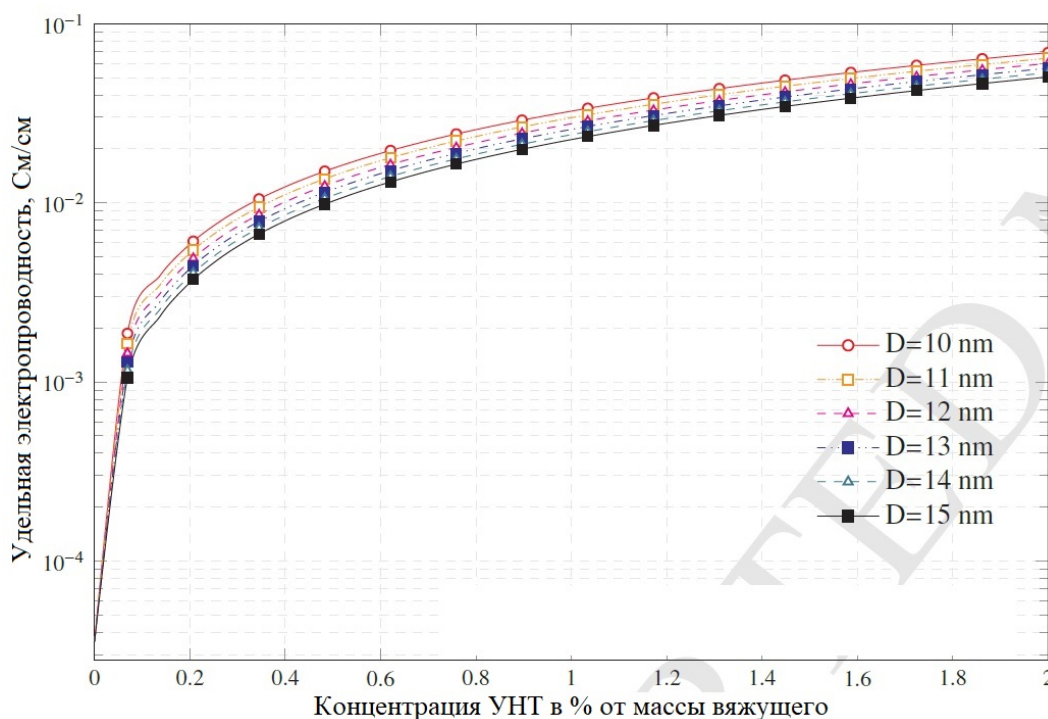


Рис. 1. – Зависимость удельной электропроводности композитов от диаметра УНТ и их концентрации [24]

Как видно, при концентрации около 0,1 % наблюдается резкое снижение скорости роста удельной электропроводности. Опыты [25] проводились с композитами, содержащими 0,1 и 0,2 % УНТ по массе цемента. Удельное

сопротивление у первых оказалось примерно в два раза выше, чем у последних. В исследовании [26] оценивалось влияние микрокремнезема на сопротивление цементного камня с УНТ. Масса УНТ в опытных составах принималась равной 0, 0,15 и 0,3 % от массы вяжущего. Удельное сопротивление композитов с содержанием 0,15% оказалось ниже, чем при 0,3% в образцах с добавлением микрокремнезема в количестве 10 % от массы цемента. Увеличение количества микрокремнезема до 20 и 30% привело к снижению сопротивления образцов с УНТ, причем с большей скоростью это снижение происходило в образцах с содержанием УНТ 0,3%. М. Саафи в своей работе, посвященной применению сенсоров с УНТ для контроля образования трещин в железобетоне [27], в качестве порога протекания для сенсоров, расположенных в растянутой зоне конструкций, рекомендует считать содержание УНТ 0,5 %.

Представляет интерес также и влияние концентрации УНТ на пьезорезистивность цементных композитов. В исследовании [28] наибольшая чувствительность была выявлена у образцов с концентрацией УНТ 0,1 % (испытывались также образцы с содержанием УНТ 0,05% и 1%). В работе [29] образцы цементного камня с 0,1 % УНТ продемонстрировали примерно в три раза большую чувствительность, чем их близнецы с содержанием УНТ 0,3 %. Результаты исследования Сасмал и др. [30], включавшие испытания цементного камня с 0,05 %, 0,1 % и 0,3 % УНТ, также указывают на более высокие значения коэффициента тензочувствительности меньшей концентрации УНТ. Авторами делается вывод о том, что пьезорезистивные свойства наномодифицированного цементного камня определяются туннельным эффектом, более ярко проявляющемся при наличии цементной матрицы между наночастицами, не образующими при этом стабильной проводящей сети. Для изготовления сенсоров для мониторинга растянутых участков железобетонных

конструкций рекомендуется бóльшая концентрация УНТ – 1% от массы цемента [26].

Как видно из изложенного, представленная в научной литературе оценка влияния концентрации УНТ на электрическую проводимость и пьезорезистивные свойства композитов на цементной основе весьма разнообразна. Причиной этому служит то, что эти качества композитов зависят от значительного числа факторов: свойств цементного камня (плотность, подвижность смеси и пр.), метода диспергирования УНТ в цементном камне, собственных характеристик УНТ, температуры и влажности образца, метода измерения сопротивления и пр. Вопрос концентрации УНТ в рассмотренных исследованиях, как правило, не являлся первостепенным. Необходимо проведение дополнительных целенаправленных исследований, направленных на определение состава цементных бетонов, оптимального для применения их в качестве средств мониторинга НДС железобетонных конструкций.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-48-233006.

Литература

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. № 354 (6348). pp. 56-58.
2. Левшов Д.И., Авраменко М.В., Пимонов В.В. Анализ атомной структуры углеродных нанотрубок методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и электронной дифракции // Инженерный вестник Дона, 2014, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2679.
3. Makar J., Margeson J., Luh J. Carbon nanotube/cement composites – early results and potential applications // 3rd International Conference on



Construction Materials: Performance, Innovation and Structural Implications. Vancouver: National Research Council, 2005.

4. Yu M.-F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load // Science. 2000. № 287 (5453). pp. 637–640.

5. Salvetat J.P., Kuik A.J. Electronic and mechanical properties of carbon nanotubes // Advanced Materials. 1997. № 22. pp. 161–167.

6. Liew K.M., Kai M.F., Zhang L.W. Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview // Composites: Part A. 2016. № 91. pp. 301–323.

7. Пудов И.А., Яковлев Г.И., Лушникова А.А., Изряднова О.В. Гидродинамический способ диспергации многослойных углеродных нанотрубок при модификации минеральных вяжущих // Интеллектуальные системы в производстве. 2011. № 1 (17). С. 285-293.

8. Гусев Б.В., Петрунин С.Ю. Кавитационное диспергирование углеродных нанотрубок и модифицирование цементных систем // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал, 2014, № 6. С. 50-58. URL: info-iae.ru/wp-content/uploads/2015/03/%D0%93%D1%83%D1%81%D0%B5%D0%B2_6_2014.pdf.

9. Явруян Х.С., Филонов И.А., Фесенко Д.А. К вопросу о применении нанотехнологий в производстве строительных материалов // Инженерный вестник Дона, 2012, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/1021.

10. Al-Rub R.M., Tyson B.M., Yazdanbakhsh A., Grasley Z. Mechanical Properties of Nanocomposite Cement Incorporating Surface-Treated and Untreated Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers // Journal of nanomechanics and micromechanics. 2012. №1. pp. 1-6.

11. Cwirzen A., Habermehl-Cwirzen K., Nasibulin A.G., Kaupinen E.I., Mudimela P.R., Penttala V. SEM/AFM studies of cementitious binder modified by

MWCNT and nano-sized Fe needles // *Materials characterization*. 2009. №60. pp. 735 – 740.

12. Тамов М.М., Табагуа Г.Р., Тамов М.А., Аксенов М.А. Устройство для мониторинга состояния железобетонных конструкций // Патент на полезную модель № 184406. 2018.

13. Azhari F., Banthia N. Cement-based sensors with carbon fibers and carbon nanotubes for piezoresistive sensing // *Cement & Concrete Composites*. 2012. № 34. pp. 866–873.

14. Baeza F.J., Galao O., Zornoza E., Garcés P. Multifunctional Cement Composites Strain and Damage Sensors Applied on Reinforced Concrete (RC) Structural Elements // *Materials*. 2013. № 6. pp. 841-855.

15. Howser R.N., Dhonde H.B. and Mo Y.L. Self-sensing of carbon nanofiber concrete columns subjected to reversed cyclic loading // *Smart Materials and Structures*. 2011. № 20.

16. Han B., Yu X., Kwon E. A self-sensing carbon nanotube/cement composite for traffic monitoring // *Nanotechnology*. 2009. № 20.

17. Materazzi A.L., Ubertini F., D'Alessandro A. Carbon nanotube cement-based transducers for dynamic sensing of strain // *Cement & Concrete Composites*. 2013. №37. pp. 2–11.

18. Chen P.-W., Chung D.D.L. Concrete as a new strain/stress sensor // *Composites part B 27B*. 1996. №1. pp. 11-23.

19. D'Alessandro A., Ubertini F., Laflamme S. Towards smart concrete for smart cities: Recent results and future application of strain-sensing nanocomposites // *Journal of Smart Cities*. 2015. №1. pp. 3-14.

20. Sobolkina A., Mechtcherine V., Khavrus V., Maier D., Mende M., Ritschel M., Leonhardt A. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix // *Cement and Concrete Composites*. 2012. №34. pp. 1104–1113.

21. Baeza F.J., Chung D.D.L., Zornoza E., Andion L.G., Garces P. Triple percolation in concrete reinforced with carbon fiber // *ACI Materials Journal*. 2010. №4 (107). pp. 396-402.

22. Kim G.M., Yang B.J., Cho K.J., Kim E.M., Lee H.K. Influences of CNT dispersion and pore characteristics on the electrical performance of cementitious composites // *Composite Structures*. 2017. № 164. pp. 32–42.

23. Yoo D.-Y., You I., Lee S.-J. Electrical Properties of Cement-Based Composites with Carbon Nanotubes, Graphene, and Graphite Nanofibers // *Sensors*. 2017. № 17.

24. Garcia-Macias E., D'Alessandro A., Castro-Triguero R., Perez-Mira D., Ubertini F. Micromechanics modeling of the electrical conductivity of carbon nanotube cement-matrix composites // *Composites Part B Engineering*. 2016. № 108.

25. Noiseux-Lauze G., Akhras G. Structural Health Monitoring using Smart Nano Cement Sensors // *International Workshop on Smart Materials, Structures Calgary.: CANSMART CINDE IZFP*, 2013.

26. Kim H.K., Nam I.W., Lee H.K. Enhanced effect of carbon nanotube on mechanical and electrical properties of cement composites by incorporation of silica fume // *Composite Structures*. 2014. №107. pp. 60–69.

27. Saafi M. Wireless and embedded carbon nanotube networks for damage detection in concrete structures // *Nanotechnology*. 2009. №20.

28. Han B., Yu X., Kwon E., Ou J. Effects of CNT concentration level and water/cement ratio on the piezoresistivity of CNT/cement composites // *Journal of Composite Materials*. 2011. № 46. pp. 19–25.

29. Konsta-Gdoutos M.S., Aza C. A. Self sensing carbon nanotube (CNT) and nanofiber (CNF) cementitious composites for real time damage assessment in smart structures // *Cement & Concrete Composites*. 2014. № 53. pp. 162–169.

30. Sasmal S., Ravivarman N., Sindu B.S., Vignesh K. Electrical conductivity and piezo-resistive characteristics of CNT and CNF incorporated cementitious nanocomposites under static and dynamic loading // Composites: Part A. 2017. № 100. pp. 227–243.

References

1. Iijima S. Nature. 1991. № 354 (6348). pp. 56-58.
2. Levshov D.I., Avramenko M.V., Pimonov V.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2014, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2679.
3. Makar J., Margeson J., Luh J. 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovation and Structural Implications. Vancouver, 2005.
4. Yu M.-F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S. Science. 2000. № 287 (5453). pp. 637–640.
5. Salvetat J.P., Kuik A.J. Advanced Materials. 1997. № 22. pp. 161–167.
6. Liew K.M., Kai M.F., Zhang L.W. Composites: Part A. 2016. № 91. pp. 301–323.
7. Pudov I.A., Jakovlev G.I., Lushnikova A.A., Izrjadnova O.V. Intellectual'nye sistemy v proizvodstve. 2011. № 1 (17). pp. 285-293.
8. Gusev B.V., Petrunin S.Yu. Kavitationnoe dispergирование uglirodnyx nanotrubok i modifitsirovanie cementnyx system [Cavitation dispersion of carbon nanotubes and modification of cement systems]. URL: info-iae.ru/wp-content/uploads/2015/03/%D0%93%D1%83%D1%81%D0%B5%D0%B2_6_2014.pdf. (accessed 17/09/2019)
9. Javrujan H.S., Filonov I.A., Fesenko D.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2012, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/1021.
10. Al-Rub R.M., Tyson B.M., Yazdanbakhsh A., Grasley Z. Journal of nanomechanics and micromechanics. 2012. №1. pp. 1-6.

11. Cwirzen A., Habermehl-Cwirzen K., Nasibulin A.G., Kaupinen E.I., Mudimela P.R., Penttala V. *Materials characterization*. 2009. №60. pp. 735 – 740.

12. Tamov M.M., Tabagua G.R., Tamov M.A., Aksenov M.A. *Ustrojstvo dlja monitoringa sostojanija zhelezobetonnyh konstrukcij* [Device for structural health monitoring of reinforced concrete structures]. Utility model patent №184406. 2018.

13. Azhari F., Banthia N. *Cement & Concrete Composites*. 2012. № 34. pp. 866–873.

14. Baeza F.J., Galao O., Zornoza E., Garcés P. *Materials*. 2013. № 6. pp. 841-855.

15. Howser R.N., Dhonde H.B. and Mo Y.L. *Smart Materials and Structures*. 2011. № 20.

16. Han B., Yu X., Kwon E. *Nanotechnology*. 2009. № 20.

17. Materazzi A.L., Ubertini F., D'Alessandro A. *Cement & Concrete Composites*. 2013. №37. pp. 2–11.

18. Chen P.-W., Chung D.D.L. *Composites part B 27B*. 1996. №1. pp. 11-23.

19. D'Alessandro A., Ubertini F., Laflamme S. *Journal of Smart Cities*. 2015. №1. pp. 3-14.

20. Sobolkina A., Mechtcherine V., Khavrus V., Maier D., Mende M., Ritschel M., Leonhardt A. *Cement and Concrete Composites*. 2012. №34. pp. 1104–1113.

21. Baeza F.J., Chung D.D.L., Zornoza E., Andion L.G., Garces P. *ACI Materials Journal*. 2010. №4 (107). pp. 396-402.

22. Kim G.M., Yang B.J., Cho K.J., Kim E.M., Lee H.K. *Composite Structures*. 2017. № 164. pp. 32–42.

23. Yoo D.-Y., You I., Lee S.-J. *Sensors*. 2017. № 17.



24. Garcia-Macias E., D'Alessandro A., Castro-Triguero R., Perez-Mira D., Ubertini F. Composites: Part B Engineering. 2017. № 108. pp. 451-469.

25. Noiseux-Lauze G., Akhras G. International Workshop on Smart Materials, Structures. Calgary, 2013.

26. Kim H.K., Nam I.W., Lee H.K. Composite Structures. 2014. №107. pp. 60–69.

27. Saafi M. Nanotechnology. 2009. №20.

28. Han B., Yu X., Kwon E., Ou J. Journal of Composite Materials. 2011. № 46. pp. 19–25.

29. Konsta-Gdoutos M.S., Aza C. A. Cement & Concrete Composites. 2014. № 53. pp. 162–169.

30. Sasmal S., Ravivarman N., Sindu B.S., Vignesh K. Composites: Part A. 2017. № 100. pp. 227–243.