

УДК 691.328.43

Яковлев Г.И. – доктор технических наук, профессор

E-mail: jakowlew@udm.net

Политаева А.И. – студент

E-mail: politaevaalyona@mail.ru

Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова

Адрес организации: 426069, Россия, г. Ижевск, ул. Студенческая, д. 7

Галиновский А.Л. – доктор технических наук, профессор

E-mail: galcomputer@mail.ru

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Адрес организации: 105005, Россия, г. Москва, ул.т2-я Бауманская, д. 5, стр. 1

Голубев В.А. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: dekstf@pstu.ru

Сарайкина К.А. – аспирант

E-mail: Ksenya_s2004@mail.ru

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Адрес организации: 614010, Россия, г. Пермь, ул. Куйбышева, д. 109

Зыкова Е.С. – аспирант

E-mail: barblzka@mail.ru

Казанский архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420066, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Наноструктурирование как способ повышения адгезионных свойств системы «цементный камень – армирующее базальтовое волокно»

Аннотация

В статье рассмотрена перспективность введения дисперсии многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) при дисперсном армировании цементных систем базальтовым волокном. В результате проведенных исследований можно сделать вывод о значительном синергетическом эффекте модификации цементного камня армирующими базальтовыми волокнами и дисперсией многослойных углеродных нанотрубок. За счет введения МУНТ появляется возможность структурирования новообразований по поверхности базальтовых волокон, обеспечивающего повышение адгезии в граничных слоях системы, вследствие чего вполне закономерно и увеличение прочностных показателей модифицированных цементно-песчаных образцов.

Ключевые слова: гидратация цемента, базальтовое волокно, дисперсия многослойных углеродных нанотрубок, адгезия, физико-механические свойства.

В настоящее время в мире производится широкая номенклатура бетонов различного назначения, обладающих набором самых разнообразных свойств. С развитием современного градостроения и расширением видов объектов (мосты, тоннели, защитные сооружения, многоярусные дороги, скоростные железные дороги, взлетные полосы) появилась и стремительно растет потребность в специальных бетонах с новыми повышенными эксплуатационными характеристиками. Одной из критических технологий стали фибробетонные смеси с применением различных видов фибры – латунированной проволоки полипропилена, нейлона, карбона, капрона и т.д. При соответствующем технико-экономическом обосновании проектирование конструктивных элементов выполняется по методике проектирования армоцементных и сталефибробетонных конструкций с учетом прочностных и деформативных характеристик. Благодаря активному применению новых, натуральных материалов с использованием нанотехнологий, позволяющих модифицировать матрицу бетона, предлагаются базальтофибробетоны, в которые в качестве армирующего компонента вводятся базальтовые волокна [1].

Перспективность использования в бетонах неметаллических волокон в качестве дисперсного армирования подтверждена исследованиями, выполненными различными зарубежными и отечественными учеными Института материаловедения АН Украины,

НИИЖБ, ЦНИИПромзданий, ЛатНИИСтроительства, АрмНИИС и др. Показана принципиальная возможность применения базальтовых волокон для улучшения эксплуатационных и физико-механических свойств бетонов [2].

Массовое же применение базальтофибробетона (БФБ) в строительстве сдерживается недостаточной стойкостью базальтовых волокон в щелочной среде твердеющих цементов.

Ранее [3] авторами были представлены исследования процесса разрушения базальтовой фибры в цементных системах. По К. Ф. Паусу, энергетическое состояние гидратной оболочки вокруг частиц в водных дисперсиях не допускает проникновения однозарядных ионов сквозь нее к поверхности частицы [4]. Взаимодействие между ионами щелочей и частицей стекла непосредственно происходить не может. Для такого взаимодействия необходимо предварительное растворение стекла в растворе щелочного компонента. Однако многочисленные экспериментальные факты говорят о том, что растворения стекла в щелочном компоненте также не происходит, речь может идти только о выщелачивании отдельных компонентов стекла жидкой фазой [4-6]. Таким образом, описание механизма гидратации стекла в щелочном растворе должно быть построено на предположении, что между силикатным каркасом стекла и щелочным металлом не может возникнуть непосредственная связь и гидратация должна протекать без образования щелочных соединений с кремнеземом стекла.

При этом новообразования на контакте базальтового волокна с цементом представляют собой зерна размерами 3-20 мкм, по габитусу принадлежащие к кубической и частично тетрагональной сингонии. Состав их, по данным рентгеноспектрального анализа, представлен в основном гидросиликатами кальция типа $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гидроалюминатом $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гидроферритом $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидросульфалюминатом $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. В то же время наблюдается легкое отделение новообразований от поверхности стекловолокна, что свидетельствует о слабой адгезии новообразований базальтовому стеклу (рис. 1).

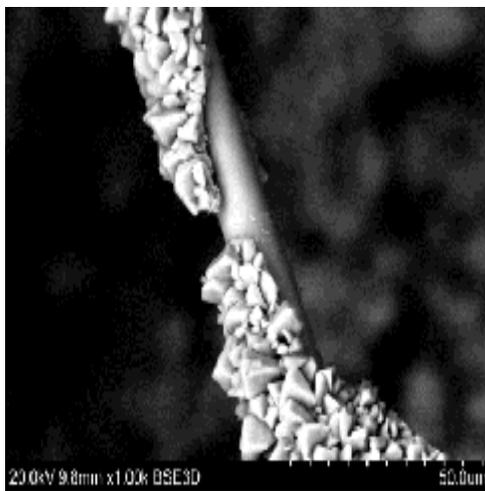


Рис. 1. Структура новообразований на поверхности базальтового волокна после взаимодействия с портландцементом: увеличение $\times 1000$

В целом, бетоны можно классифицировать, как многокомпонентные композиционные материалы на основе минеральных вяжущих, свойства которых определяются видом, размерностью и характером взаимодействия компонентов. При этом одним из самых существенных факторов, определяющих их свойства, является учет особенностей взаимодействия этих компонентов и их соединений на межфазных границах в уже затвердевших бетонах [7]. Поэтому вопрос применения базальтового волокна для армирования цементных бетонов сводится к структурированию плотного межфазового слоя на границе раздела «матрица-армирующий компонент» с обеспечением необходимой защиты базальтового стекловолокна от выщелачивания.

В качестве одного из вариантов решения данного вопроса была выдвинута гипотеза о возможности достижения эффективной совместной работы цементного камня и армирующего базальтового волокна путем введения в состав фибробетонной смеси дисперсии многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) [8]. Введение дисперсии углеродных нанотрубок приводит к структурированию цементной матрицы в плотных бетонах с образованием плотной бездефектной оболочки по поверхности твердых фаз (включая частицы цемента, наполнителей и заполнителя), обеспечивающей лучшее сцепление с их поверхностью [9]. Данная гипотеза подтверждается электронно-микроскопическим анализом образцов, модифицированных базальтовым волокном и дисперсией многослойных углеродных нанотрубок, на основании которого можно говорить о существенном влиянии дисперсии МУНТ на морфологию новообразований в областях непосредственного контакта МУНТ с формирующимся цементным камнем и базальтовым волокном. Выявленные особенности структуры модифицированных образцов наблюдаются даже при недостаточной однородности используемой дисперсии многослойных углеродных нанотрубок. При использовании данной дисперсии в структуре образцов отчетливо видны коагулированные частицы МУНТ, в виду чего отсутствует повышение физико-механических характеристик образцов [8].

На следующем этапе исследований была подобрана более качественная, однородная дисперсия МУНТ. Для сравнительной оценки эффекта введения базальтового волокна в состав бетонной смеси при модифицировании однородной дисперсией МУНТ были изготовлены серии образцов следующих составов:

Таблица 1

Составы экспериментальных образцов

Состав	Цемент:Песок	В/Ц	Фибра, %Ц	МУНТ, %Ц
Контрольный	1:3	0,4	-	-
МУНТ	1:3	0,4	-	0,005
Фибра+МУНТ	1:3	0,4	0,4	0,005

После проведения тепловлажностой обработки по стандартному режиму с температурой изотермической выдержки 80⁰С, были определены физико-механические показатели образцов, полученные результаты сведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения физико-механических показателей

Состав	В/Ц	Расплав конуса, мм	R _{изг} (ср), МПа	R _{сж} (ср), МПа
Контрольный	0,4	108	2,57	9,92
МУНТ		110-113	2,92	15,50
Фибра+МУНТ		107	3,23	19,00

Анализируя представленные данные, стоит отметить закономерный прирост прочности при сжатии до 56 % при введении углеродных нанотрубок в сравнении с контрольным образцом. Увеличение прочности при изгибе при комплексной модификации цементного камня многослойными углеродными нанотрубками и армирующим базальтовым волокном составило до 25 %, при сжатии – 92 % относительно прочностных показателей контрольного образца. При этом, как видно из табл. 2, с введением модификаторов удобоукладываемость смеси находится в нормативном диапазоне при постоянном В/Ц-отношении.

При изучении микроструктуры полученных образцов отчетливо заметен значительный вклад введения дисперсии многослойных углеродных нанотрубок в формирование плотной бездефектной оболочки новообразований на поверхности базальтового волокна (рис. 2 в).

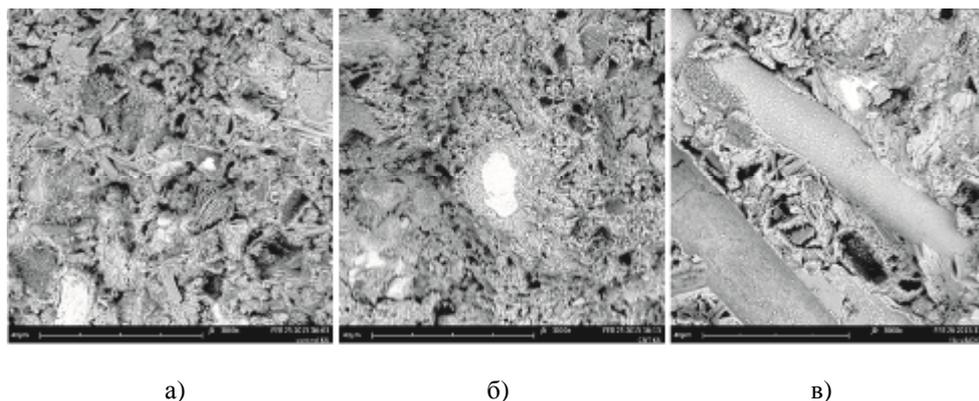


Рис. 2. Микроструктура образцов при увеличении $\times 3000$:
 а) контрольный образец; б) образец, модифицированный МУНТ;
 в) образец, комплексно-модифицированный МУНТ и базальтовым волокном

Анализируя снимки электронного микроскопа, представленные на рис. 2 б, необходимо отметить, что структурирование продуктов гидратации портландцемента за счет введения многослойных углеродных нанотрубок наблюдается и по поверхности заполнителя (песка) в отсутствие базальтовых волокон. Однако, в виду того, что базальтовое волокно имеет более развитую поверхность, в сравнении с мелким заполнителем, вполне закономерно структурирование плотной оболочки вокруг волокна с морфологией кристаллогидратов, ориентированных вертикально к поверхности твердой фазы (рис. 2 в). Снимки, представленные на рис. 3 а-в, позволяют более детально изучить структуру новообразований, появляющихся на поверхности базальтового волокна в присутствии дисперсии многослойных углеродных нанотрубок.

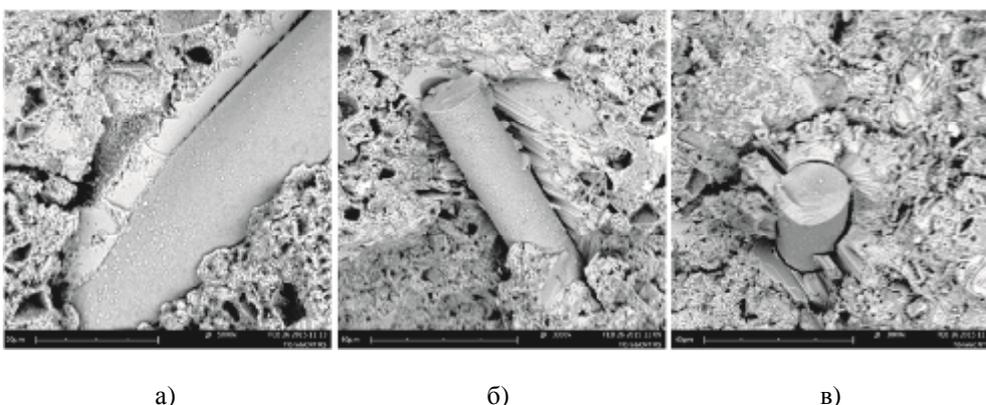


Рис. 3. Микроструктура образцов, модифицированных базальтовым волокном и МУНТ:
 а) увеличение $\times 5000$; б, в) увеличение $\times 3000$

Изучая структуру граничных слоев на представленных снимках (рис. 3 а, в), можно говорить о плотно-прилегающей к поверхности волокна оболочке новообразований, обеспечивающей повышение адгезионных свойств системы «базальтовое волокно – цементный камень». На изломе образца, изображенного на рис. 3 б, отчетливо видно волокно в окружении блоков из пластинок гидроксида кальция, что позволяет говорить об интенсификации выщелачивания цементного клинкера в присутствии углеродных нанотрубок. Помимо пластинок гидроксида кальция, новообразования вблизи поверхности базальтового волокна представлены и другими продуктами гидратации портландцемента. Для определения состава продуктов взаимодействия базальтового волокна и цементного камня при введении МУНТ были использованы методы ИК-спектроскопии и синхронного термического анализа при изучении контрольных и комплексно-модифицированных образцов, результаты которых представлены на рис. 4 и 5 соответственно.

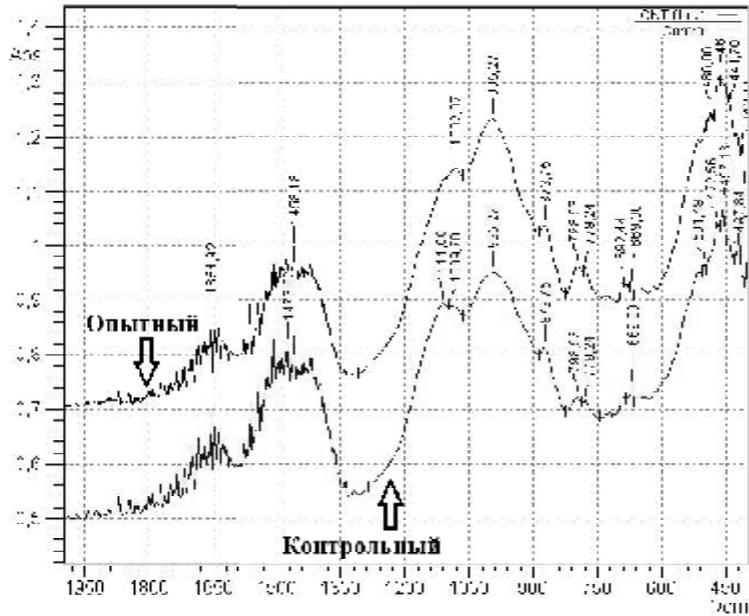


Рис. 4. Результаты ИК-спектроскопии контрольного и опытного образцов

Как видно по ИК-спектрам, уменьшается интенсивность линии поглощения в области 1473,62 для опытного образца, что позволяет говорить об увеличении плотности цементной матрицы, которая ограничивает карбонизацию новообразований. В опытном образце исчезает линия поглощения 1111,00 и увеличивается интенсивность линии 1082,07, также как интенсивность линий 995,27; 798,53; 779, 24, что связано с увеличением содержания гидросиликатов кальция в составе цементной матрицы и, возможно, изменением основности гидросиликатов кальция в виду отсутствия линии 1111,00. Все это подтверждается также появлением на спектрах опытного образца новой линии поглощения 486,06 и резким падением интенсивности линии 437,84.

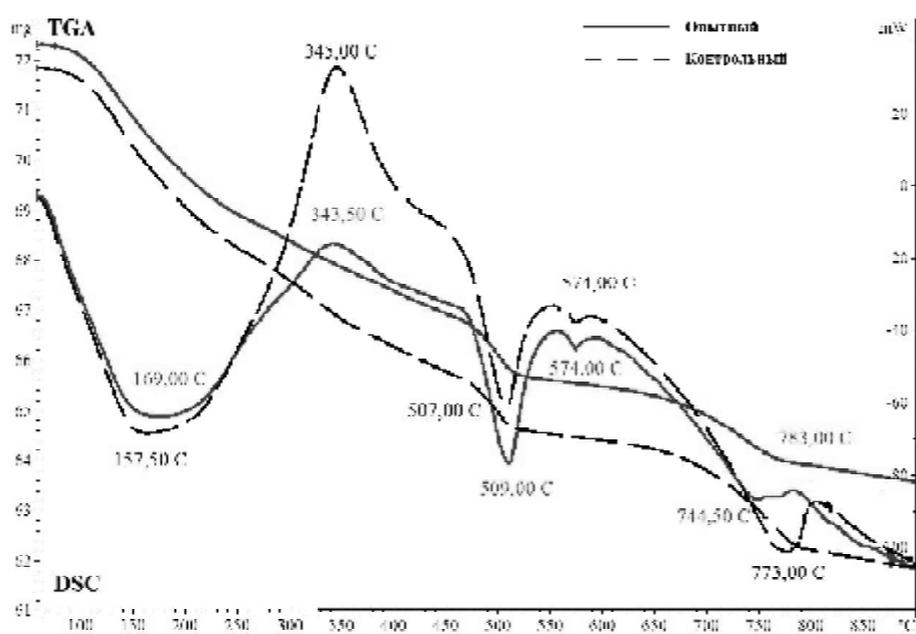


Рис. 5. Результаты синхронного термического анализа образцов

На рис. 5 отчетливо видно, что на линии ТГА имеется увеличение потери массы для опытного образца около 12 %, для контрольного – около 14 %. На контрольном образце имеется экзотермический эффект при температуре 345 °С, по интенсивности значительно превосходящий подобный эффект для модифицированного образца. В этом интервале температур обычно наблюдается выгорание органических соединений, присутствие которых в опытном образце может быть обусловлено остатками замасливателя, наносимого на базальтовое волокно в процессе его производства. В опытном образце эндотермический эффект, связанный с полной дегидратацией гидросиликатов кальция, происходит при температуре 744,5 °С. Контрольный образец имеет подобный эффект при большей температуре 773,0 °С, при этом на линии ТГА зафиксировано большая потеря массы образца. Все это подтверждает данные ИК-спектрального анализа об увеличении общего содержания гидросиликатов кальция в опытных образцах и изменении основности гидросиликатов кальция, которые подвергаются дегидратации при разных температурах. Кроме того, отмечен экзотермический эффект при температуре 783,0 °С на опытном образце, который говорит о кристаллизации волластонита и который практически отсутствует в контрольном образце.

Таким образом, синтезируя вышеприведенные результаты исследований, можно сделать вывод о значительном синергетическом эффекте модификации цементного камня армирующими базальтовыми волокнами и дисперсией многослойных углеродных нанотрубок. За счет введения МУНТ появляется возможность структурирования новообразований по поверхности базальтовых волокон, обеспечивающего повышение адгезии в граничных слоях системы, вследствие чего вполне закономерно и увеличение прочностных показателей модифицированных цементно-песчаных образцов.

Список библиографических ссылок

1. Кондрашов Г.М., Гольдштейн Б.М. Базальтофибробетон – технология будущего // Вестник Волгоградского государственного университета, Серия 10: Инновационная деятельность, 2012, № 7. – С. 91-92.
2. Бучкин А.В. Мелкозернистый бетон высокой коррозионной стойкости, армированный тонким базальтовым волокном: автореф. дис. ... канд. техн. наук – М., 2011. – 20 с.
3. Баталин Б.С., Сарайкина К.А. Взаимодействие стекловолокна с цементным камнем // Стекло и керамика, 2014, № 8. – С. 37-40.
4. Белов Н.В., Белова Е.Н. Химия и кристаллохимия цементных минералов // Тр. VI Междунар. конгресса по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976, Т. I. – С. 19-24.
5. Воробьев М.А., Урьев А.В. Дюкова Н.С. К вопросу о влиянии щелочной активации на свойства известково-алюмокремнеземистых композиций // Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции. – Киев, 1979. – С. 93-96.
6. Баталин Б.С. Управление физико-механическими свойствами материалов на основе шлакощелочных вяжущих на примере системы $R_2O-RO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$: дис. ... д-ра. техн. наук. – Л., 1989. – 303 с.
7. Пономарев А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // Инженерно-строительный журнал, 2009, № 6. – С. 25-33
8. Сарайкина К.А., Голубев В. А., Яковлев Г. И., Сеньков С. А., Политаева А.И. Наноструктурирование цементного камня при дисперсном армировании базальтовым волокном // Строительные материалы, 2015, № 2. – С. 34-39
9. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Керен Я., Мачюлайтис Р., Пудов И.А., Полянских И.С., Сенков С.А., Политаева А.И., Гордина А.Ф., Шайбадуллина А.В. Наноструктурирование композитов в строительных материалах: Монография. – Ижевск: Изд. ИжГТУ, 2014. – 196 с.

Yakovlev G.I. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: jakowlew@udm.net

Politaeva A.I. – student

E-mail: politaevaalyona@mail.ru

Kalashnikov Izhevsk State Technical University

The organization address: 426069, Russia, Izhevsk, Studencheskaya st., 7

Galinovsky A.L. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: galcomputer@mail.ru

Bauman Moscow State Technical University

The organization address: 105005, Russia, Moscow, 2nd Bauman str., 5, p. 1

Golubev V.A. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: dekstf@pstu.ru

Saraykina K.A. – post-graduate student

E-mail: Ksenya_s2004@mail.ru

Perm National Research Polytechnic University

The organization address: 614010, Russia, Perm, Kuibyshev st., 109

Zykova E.S. – post-graduate student

E-mail: barblzka@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420066, Russia, Kasan, Zelenaya st., 1

Nanostructuring as a method of adhesion properties increase of the «cement stone – basalt fiber reinforcement»

Resume

The aim of the work is the research of the interaction mechanism of system: «cement stone – basalt fiber – multi-walled carbon nanotubes».

The authors have used such methods of investigation as microscopic analysis, infrared spectroscopy, differential thermal analysis, thermogravimetric analysis.

The studies found that the interface system «basalt fiber – cement stone» with MWCNTs appears dense defect-free shell. At the same time there is an increase of total hydrated calcium silicate in prototypes and change the basicity of hydrated calcium silicate near the surface of the basalt fiber.

Thus, authors can conclude that a significant synergistic effect of the cement stone modification of the reinforcing fiber basalt and multi-walled carbon nanotube dispersion. Through the introduction of MWCNTs becomes possible structuring tumors on the surface of basalt fibers, providing increased adhesion in the boundary layers of the system, due to the increased strength characteristics of modified cement-sand samples.

Keywords: hydration of cement, basalt fiber, dispersion of multi walled carbon nanotubes, adhesion, physical and mechanical properties.

Reference list

1. Kondrashov G.M., Gol'dshtein B.M. Bazaltfibrobeton – technology of the future // Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta, Seriya 10: Innovatsionnaya deyatel'nost', 2012, № 7. – P. 91-92.
2. Buchkin A.V. Fine aggregate concrete high corrosion resistance, reinforced thin basalt fiber: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk. – M., 2011. – 20 p.
3. Batalin B.S., Saraikina K.A. Interaction fiberglass and cement stone // Steklo i keramika, 2014, № 8. – P. 37-40.
4. Belov N.V., Belova E.N. Chemistry and crystal chemistry of cement minerals // Tr. VI Mezhdunar. kongressa po khimii tsementa. – M.: Stroiizdat, 1976, Vol. I. – P. 19-24.

5. Vorob'ev M.A., Ur'ev A.V., Dyukova N.S. On the effect of alkali activation properties of alluminate lime-silica compositions // Shlakoshchelochnye tsementy, betony i konstruksii. – Kiev, 1979. – P. 93-96.
6. Batalin B.S. Management of physical and mechanical properties of materials based on lime-slag bonding system as an example R2O-RO-Al2O3-SiO2-H2O: dis. ... d-ra. tekhn. nauk. – L., 1989. – 303 p.
7. Ponomarev A.N. Analysis of the opportunities and the practice of using nanotechnology methods // Inzhenerno-stroitel'nyi zhurnal, 2009, № 6. – P. 25-33.
8. Saraikina K.A., Golubev V.A., Yakovlev G.I., Sen'kov S.A., Politaeva A.I. Nanostructuring of cement stone with disperse reinforcement basalt fiber // Stroitel'nye materialy, 2015, № 2. – P. 34-39.
9. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Keren Ya., Machyulaitis R., Nanostructuring of composites in construction materials: Monografiya. – Izhevsk: Izd. IzhGTU, 2014. – 196 p.