

УДК 678.643.425.033:620.193.8

Строганов Виктор Федорович

доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Сагадеев Евгений Владимирович

доктор химических наук, профессор

E-mail: sagadeev@list.ru

Ибрагимов Руслан Абдирашитович

кандидат технических наук, доцент

E-mail: rusmag007@yandex.ru

Пименов Сергей Иванович

кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: 3.14manon@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Стоянов Олег Владиславович

доктор технических наук, профессор

E-mail: ov_stoyanov@mail.ru

Казанский национальный исследовательский технологический университет

Адрес организации: 420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

Исследование влияния модификаторов различной структуры и механоактивации вяжущего на биостойкость цементных композитов

Аннотация

Постановка задачи. Цель исследования – изучение влияния на биостойкость цементных композитов способов модификации: углеродными нанотрубками; углеродными нанотрубками совместно с суперпластификатором; механической активацией вяжущего совместно с нанотрубками и суперпластификатором.

Результаты. Основные результаты исследования состоят в проведении кинетических исследований по определению биостойкости серий модифицированных цементных композитов, полученных с механической активацией портландцемента.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что получены данные по биостойкости цементных композитов, модифицированных нанотрубками, как отдельно, так и в комплексе с суперпластификатором, а также полученных механической активацией вяжущего совместно с нанотрубками и суперпластификатором.

Ключевые слова: цементный композит, суперпластификатор, углеродные нанотрубки, механическая активация, лимонная кислота.

Введение

Как известно, улучшение прочностных и эксплуатационных характеристик цементных композиций (включая также их биостойкость) можно получить как за счет модификации поверхности минерального вяжущего добавками водорегулирующего действия (суперпластификаторами различной химической структуры) [1], за счет внутреннего «армирования» структуры строительного материала углеродными наноматериалами [2, 3], так и за счет механической активации портландцемента [4, 5].

Так, в последнее время, в строительной практике при изготовлении минеральных строительных материалов все более широкое применение находят высокоэффективные суперпластификаторы различной химической природы [1], позволяющие резко снизить водоцементное отношение и, таким образом, уменьшить разжижение бетонных смесей [6].

Среди наномодификаторов строительных материалов наиболее часто применяются одно- и многослойные углеродные нанотрубки (УНТ) различного строения и степени функционализации [7, 8].

Как известно, среди существующих способов активации портландцемента (химические, электрохимические, механические, термические, электромагнитные) приоритет по праву принадлежит механическим способам повышения реакционной способности минерального вяжущего [9-12]. Это связано с тем, что при относительно небольших расходах на оборудование, механические способы активации портландцемента позволяют более полно раскрыть возможности вяжущего, резко ускорить процессы структурообразования бетона и более эффективно использовать минеральные добавки [5].

В этой связи, в работе изучалось влияние на биостойкость цементных композитов совместного введения УНТ различной структуры и степени функционализации, суперпластификатора и механической активации портландцемента.

Объекты и методы исследований

Среди наномодификаторов строительных материалов наиболее часто применяются одно- и многослойные углеродные нанотрубки (УНТ) различного строения и степени функционализации (рис. 1, 2).

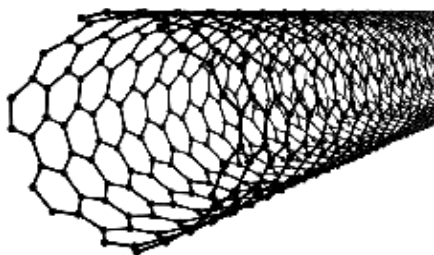


Рис. 1. Однослойные малофункционализированные УНТ (<https://www.cheaptubes.com>)

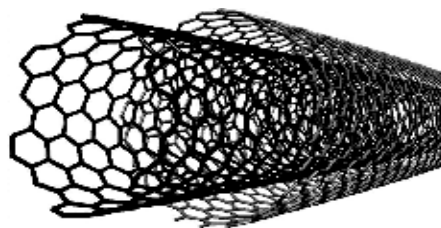


Рис. 2. Многослойные многофункционализированные УНТ (<https://nanografi.com>)

Исследуемые цементные композиции представляли собой цементно-песчаный раствор (ЦПР) на основе портландцемента ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 Новотроицкого цементного завода, соответствующего требованиям ГОСТ 31108-2016. Выбор портландцемента данной марки обусловлен большей эффективностью при механической активации. Использование гранулированного доменного шлака в качестве активной минеральной добавки с одной стороны позволяет экономить клинкер, а с другой стороны – решить актуальную экологическую проблему по утилизации отходов промышленного производства.

В качестве наномодификаторов применяли однослойные малофункционализированные УНТ «Tuball», производства компании «OCSiAl» и многослойные многофункционализированные УНТ «Graphistrength», производства фирмы «Arkema». Дозировка УНТ составила 0,005 % от массы портландцемента.

В качестве суперпластификатора применяли добавку Реламикс Т-2 (натриевая соль поликарбонилнафталинсульфоновых кислот). Дозировка суперпластификатора составила 1 % от массы портландцемента.

Механическую активацию портландцемента проводили в аппарате с вихревым слоем (АВС) (модель 297, производитель ООО «Регионметтранс»).

В качестве мелкого заполнителя использовался кварцевый песок Камско-Устьинского месторождения с модулем крупности 2,7, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8736-2014.

Для проведения испытаний в соответствии с ГОСТ 310.4-81 образцы ЦПР изготавливали в виде балочек размером 160×40×40 мм шестью сериями:

1. состав ЦПР, модифицированный УНТ «Tuball»;
2. состав ЦПР, модифицированный УНТ «Tuball» и с добавкой суперпластификатора Реламикс Т-2;
3. состав ЦПР, модифицированный УНТ «Tuball», с добавкой суперпластификатора Реламикс Т-2 с механической активацией портландцемента в АВС в течение 5 минут.
4. состав ЦПР, модифицированный УНТ «Graphistrength»;
5. состав ЦПР, модифицированный УНТ «Graphistrength» и с добавкой суперпластификатора Реламикс Т-2;

6. состав ЦПР, модифицированный УНТ «Graphistrength», с добавкой суперпластификатора Реламикс Т-2 с механической активацией портландцемента в АВС в течение 5 минут.

Обсуждение результатов

В работе в продолжение ранее начатых исследований [13, 14] моделировался процесс биоповреждения ЦПР в слабоагрессивной среде лимонной кислоты с $\text{pH} = 3$ (рекомендуемое в литературе значение для карбоновых кислот [15]) в течение восьми суток при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$. Изучение биостойкости образцов ЦПР проводилось в лабораторной кинетической установке, согласно [16].

Полученные результаты кинетических исследований представлены на рис. 3-6.

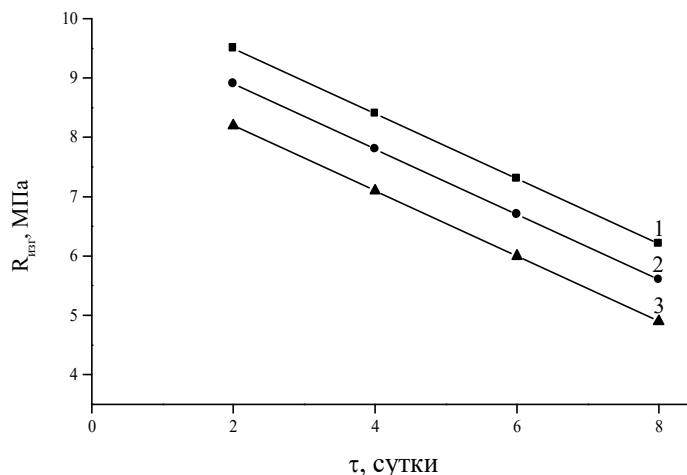


Рис. 3. Зависимость прочностных характеристик на изгиб образцов ЦПР от времени экспозиции в модельной среде (иллюстрация авторов):

- 1 – ЦПР на основе портландцемента ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с добавлением УНТ «Tuball», Реламикс Т-2 и механоактивацией;
- 2 – ЦПР на основе портландцемента ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с добавлением УНТ «Tuball» и Реламикс Т-2;
- 3 – ЦПР на основе портландцемента ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с добавлением УНТ «Tuball»

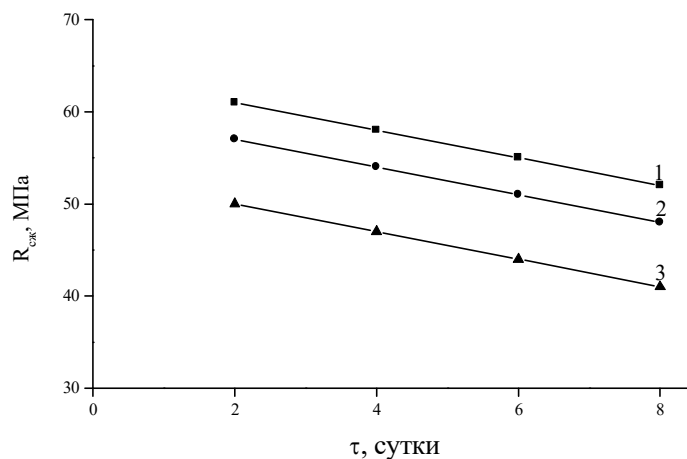


Рис. 4. Зависимость прочностных характеристик на сжатие образцов ЦПР от времени экспозиции в модельной среде (иллюстрация авторов):

- 1 – ЦПР на основе портландцемента ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с добавлением УНТ «Tuball», Реламикс Т-2 и механоактивацией;
- 2 – ЦПР на основе портландцемента ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с добавлением УНТ «Tuball» и Реламикс Т-2;
- 3 – ЦПР на основе портландцемента ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с добавлением УНТ «Tuball»

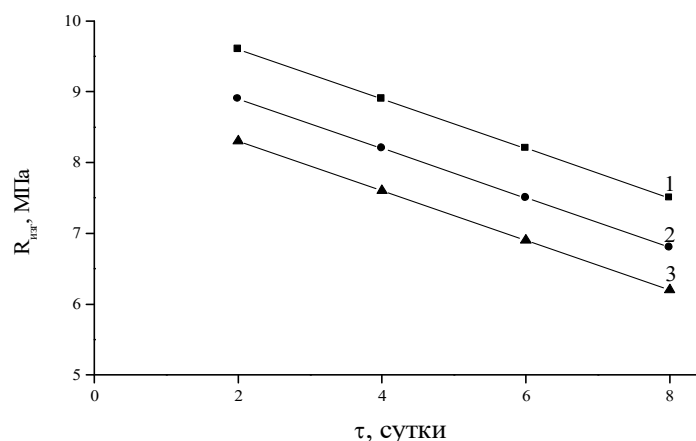


Рис. 5. Зависимость прочностных характеристик на изгиб образцов ЦПР от времени экспозиции в модельной среде (иллюстрация авторов):

- 1 – ЦПР на основе портландцемента ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с добавлением УНТ «Graphistrength», Реламикс Т-2 и механоактивацией;
- 2 – ЦПР на основе портландцемента ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с добавлением УНТ «Graphistrength» и Реламикс Т-2;
- 3 – ЦПР на основе портландцемента ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с добавлением УНТ «Graphistrength»

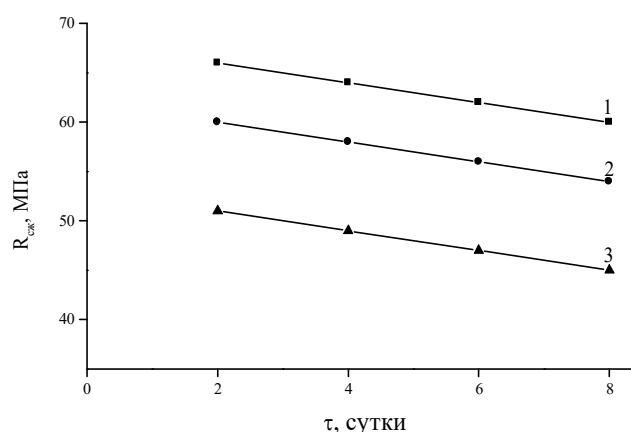


Рис. 6. Зависимость прочностных характеристик на сжатие образцов ЦПР от времени экспозиции в модельной среде: (иллюстрация авторов)

- 1 – ЦПР на основе портландцемента ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с добавлением УНТ «Graphistrength», Реламикс Т-2 и механоактивацией;
- 2 – ЦПР на основе портландцемента ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с добавлением УНТ «Graphistrength» и Реламикс Т-2;
- 3 – ЦПР на основе портландцемента ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с добавлением УНТ «Graphistrength»

На основе анализа полученных кинетических результатов можно сделать вывод, что в процессе экспозиции образцов ЦПР в модельной среде наблюдается падение их прочностных характеристик на изгиб и сжатие. Все зависимости $R_{изг} = f(\tau)$ и $R_{сж} = f(\tau)$ имеют линейный характер. Коэффициент корреляции r кинетических зависимостей имеет значение не менее 0,999, а стандартное отклонение S_d равно 0,01 и менее.

Для количественной оценки процесса биоповреждения ЦПР использовался коэффициент биостойкости (K):

$$K = R^1/R^0, \quad (1)$$

где R^1 – прочность при изгибе (или сжатии) после 8 суток экспозиции в модельной среде; R^0 – исходная прочность образца до испытаний на биостойкость.

Процесс взаимодействия ЦПР со средой лимонной кислоты количественно представлен в виде значений коэффициентов биостойкости (табл. 1) и результатов потери прочности образцов ЦПР после экспозиции в среде (табл. 2).

Таблица 1

Коэффициенты биостойкости ЦПР после экспозиции в модельной среде лимонной кислоты при температуре 40 °С в течение 8 суток

Номера серий	Марка портландцемента и добавки для изготовления ЦПР	$K_{изг}$	$K_{сж}$
1	ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с УНТ «Tuball»	0,58	0,68
2	ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с УНТ «Tuball» и Реламикс Т-2	0,62	0,77
3	ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с «Tuball», Реламикс Т-2 и механоактивацией	0,65	0,80
4	ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с УНТ «Graphistrength»	0,73	0,75
5	ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с УНТ «Graphistrength» и Реламикс Т-2	0,75	0,83
6	ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с «Graphistrength», Реламикс Т-2 и механоактивацией	0,77	0,88

Таблица 2

Результаты потери прочности ЦПР после экспозиции в модельной среде лимонной кислоты при температуре 40 °С в течение 8 суток

Номера серий	Марка портландцемента и добавки для изготовления ЦПР	Потеря прочности, %	
		$\Delta R_{изг}$	$\Delta R_{сж}$
1	ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с УНТ «Tuball»	42,4	31,7
2	ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с УНТ «Tuball» и Реламикс Т-2	37,8	22,6
3	ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с «Tuball», Реламикс Т-2 и механоактивацией	35,4	20,0
4	ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с УНТ «Graphistrength»	27,1	25,0
5	ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с УНТ «Graphistrength» и Реламикс Т-2	25,3	16,9
6	ЦЕМ II/В-Ш 32,5Н/ПЦ 400-Д20 с «Graphistrength», Реламикс Т-2 и механоактивацией	23,5	11,8

Анализируя данные табл. 1, можно сделать вывод, что введение УНТ, как «Tuball», так и «Graphistrength» (вне зависимости от степени их функционализации), позволяет существенно повысить биостойкость изучаемых цементных композиций – коэффициент биостойкости на сжатие повышается с исходного значения 0,46 (контроль) [14] до 0,68 (образцы состава № 1) и до 0,75 (образцы состава № 4), соответственно. Наиболее высокую биостойкость показывают образцы составов № 3 и № 6, при этом коэффициент биостойкости на сжатие этих композиций, полученных механоактивацией вяжущего и модифицированных суперпластификатором, за счет введения УНТ как «Tuball», так и «Graphistrength» повышается с исходного значения 0,52 [14] до 0,80 (образцы состава № 3) и 0,88 (образцы состава № 6), соответственно.

Анализируя данные табл. 2, можно сделать вывод, что образцы ЦПР с добавкой УНТ, как «Tuball», так и «Graphistrength», но полученные без использования суперпластификатора и проведения механоактивации, характеризуются наибольшей способностью к биоповреждению – потеря прочности на сжатие составляет 31,7 % (образцы состава № 1) и 25,0 % (образцы состава № 4), соответственно. Введение суперпластификатора повышает биостойкость ЦПР (образцы составов № 2 и 4). Образцы ЦПР, модифицированные введением УНТ «Graphistrength» и добавкой Реламикс Т-2 с механической активацией минерального вяжущего, проявляют наиболее высокую степень биостойкости – потеря прочности на сжатие составляет 11,8 % (образцы состава № 6), что является наименьшим показателем в изучаемом ряду ЦПР.

Таким образом, изменение биостойкости в ряду ЦПР в процессе экспозиции их в среде лимонной кислоты определяется не только маркой портландцемента, но и дополнительным введением УНТ, суперпластификатора и проведением механической активации вяжущего.

Заключение

На основании анализа полученных результатов можно сделать вывод, что совместное введение углеродных нанотрубок (вне зависимости от степени их функционализации), суперпластификатора и проведение механической активации минерального вяжущего существенно повышают биостойкость цементных композитов.

Список библиографических ссылок

1. Ibragimov R., Fediuk R. Improving the early strength of concrete: Effect of mechanochemical activation of the cementitious suspension and using of various superplasticizers // *Construction and Building Materials*. 2019. V. 226. P. 839–848.
2. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete (a review) // *Construction and Building Materials*. 2010. V. 24. P. 2060–2071.
3. Brown L., Sanchez F. Influence of carbon nanofiber clustering in cement pastes exposed to sulfate attack // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 166. P. 181–187.
4. Balczar I., Korim T., Hullar H., Boros A., Mako E. Manufacture of air-cooled slag-based alkali-activated cements using mechanochemical activation // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 137. P. 216–223.
5. Щербина О. С., Барабаш Т. И. Прочность цементного камня на механоактивированном портландцементе с добавкой доменного шлака // *Вестник Одесской государственной академии строительства и архитектуры (Украина)*. 2017. № 66. С. 129–133.
6. Хозин В. Г., Красиникова Н. М., Ерусланова Э. В. Легкие поризованные бетоны на основе сухих смесей // *Строительные материалы*. 2018. № 9. С. 40–45.
7. Шуйский А. И., Явруян Х. С., Торлина Е. А., Филонов И. А., Фесенко Д. А. Настоящее и будущее применения нанотехнологий в производстве строительных материалов // *Вестник Московского государственного строительного университета*. 2012. № 12. С. 154–160.
8. Шейда О. Ю., Батыновский Э. И. Влияние комплексной химической добавки, содержащей структурированный углеродный наноматериал, на свойства цемента // *Science&Technique (Наука и техника, Беларусь)*. 2015. № 2. С. 30–38.
9. Торлина Е. А., Шуйский А. И., Ткаченко Г. А., Явруян Х. С., Филонов И. А., Фесенко Д. А. Электромагнитная активация цементного теста и пенобетонной смеси // *Вестник Московского государственного строительного университета*. 2012. № 12. С. 149–153.
10. Андреева А. В., Давыдова Н. Н., Буренина О. Н., Петухова Е. С. Улучшение качества мелкозернистого бетона путем механоактивации цемента // *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*. 2013. № 94 (10). С. 1–13.
11. Федюк Р. С., Мочалов А. В., Лесовик В. С. Современные способы активации вяжущего и бетонных смесей (обзор) // *Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета*. 2018. № 4 (37). С. 85–99.
12. Ilic B., Mitrovic A., Milicic L., Zdujic M. Compressive strength and microstructure of ordinary cured and autoclaved cement-based composites with mechanically activated kaolins // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 178. P. 92–101.
13. Строганов В. Ф., Сагадеев Е. В. Биоповреждение строительных материалов // *Строительные материалы*. 2015. № 5. С. 5–9.
14. Yakovleva G., Sagadeev E., Stroganov V., Kozlova O., Okunev R., Ilinskaya O. Metabolic activity of micromycetes affecting urban concrete constructions // *The Scientific World Journal*. V. 2018. 9 p.

15. Строганов В. Ф., Сагадеев Е. В. Введение в биоповреждение строительных материалов: монография. Казань : КГАСУ, 2014. 200 с.
16. Лабораторная установка для испытания образцов строительных материалов на биостойкость в модельных средах : пат. № 170410 Рос. Федерация. № 2016123279 ; заявл. 10.06.2016 ; опубл. 24.04.2017. Бюл. № 12. 1 с.

Stroganov Viktor Fedorovich

doctor of chemical sciences, professor

E-mail: svf08@mail.ru

Sagadeev Evgeniy Vladimirovich

doctor of chemical sciences, professor

E-mail: sagadeev@list.ru

Ibragimov Ruslan Abdirashitovich

candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: rusmag007@yandex.ru

Pimenov Sergey Ivanovich

candidate of technical sciences, senior lecturer

E-mail: 3.14manon@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Stoyanov Oleg Vladislavovich

doctor of technical sciences, professor

E-mail: ov_stoyanov@mail.ru

Kazan National Research Technological University

The organization address: 420015, Russia, Kazan, Karl Marx st., 68

Investigation of the effect of modifiers of various structures and mechanical activation of a binder on the biostability of cement composites

Abstract

Problem statement. The purpose of the study was to study the effect of modification methods on the biostability of cement composites: carbon nanotubes; carbon nanotubes together with superplasticizer; mechanical activation of the binder together with nanotubes and superplasticizer.

Results. The main results of the study consist of kinetic studies to determine the biostability of a series of modified cement composites obtained with mechanical activation of Portland cement.

Conclusions. The significance of the results obtained for the construction industry lies in the fact that the biostability data of cement composites modified with nanotubes both separately and in combination with superplasticizer, as well as those obtained by mechanical activation of a binder together with nanotubes and superplasticizer, were obtained.

Keywords: cement composite, superplasticizer, carbon nanotubes, mechanical activation, citric acid.

References

1. Ibragimov R., Fediuk R. Improving the early strength of concrete: Effect of mechanochemical activation of the cementitious suspension and using of various superplasticizers // Construction and Building Materials. 2019. V. 226. P. 839–848.
2. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete (a review) // Construction and Building Materials. 2010. V. 24. P. 2060–2071.
3. Brown L., Sanchez F. Influence of carbon nanofiber clustering in cement pastesexposed to sulfate attack // Construction and Building Materials. 2018. V. 166. P. 181–187.

4. Balczar I., Korim T., Hullar H., Boros A., Mako E. Manufacture of air-cooled slag-based alkali-activated cements using mechanochemical activation // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 137. P. 216–223.
5. Sherbina O. S., Barabash T. I. The strength of cement stone on mechanically activated portland slag cement // *Vestnik Odesskoy gosudarstvennoy akademii stroitel'stva i arhitektury (Ukraina)*. 2017. № 66. P. 129–133.
6. Khozin V. G., Krasinikova N. M., Eruslanova E. V. Light porous concretes on the basis of dry mixtures // *Stroitel'nye materialy*. 2018. № 9. P. 40–45.
7. Shuyskiy A. I., Yavruyan Kh. S., Torlina E. A., Filonov I. A., Fesenko D. A. Present-day and future applications of nanotechnologies in the production of building materials // *Vestnik MGSU*. 2012. № 12. P. 154–160.
8. Sheyda O. Yu., Batyanovsky E. I. The influence of the complex chemical additive containing the structured carbon nanomaterial on properties of cement // *Nauka i tehnika (Belarus)*. 2015. № 2. P. 30–38.
9. Torlina E. A., Shuyskiy A. I., Tkachenko G. A., Yavruyan Kh. S., Filonov I. A., Fesenko D. A. Electromagnetic activation of water-cement pastes and foam concretes // *Vestnik MGSU*. 2012. № 12. P. 149–153.
10. Andreeva A. V., Davydova N. N., Burenina O. N., Petukhova E. S. Improvement of quality of fine-grained concrete with cement mechanical activation // *Polytematicheskyy setevoy elektronnyy nauchnyy zhurnal KubGAU*. 2013. № 94 (10). P. 1–13.
11. Fediuk R., Mochalov A., Lesovik V. Modern activation methods for binder and concrete mixtures (review) // *Vestnik inzhenernoy shkoly Dal'nevostochnogo federal'nogo universiteta*. 2018. № 4 (37). P. 85–99.
12. Ilic B., Mitrovic A., Milicic L., Zdujic M. Compressive strength and microstructure of ordinary cured and autoclaved cement-based composites with mechanically activated kaolins // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 178. P. 92–101.
13. Stroganov V. F., Sagadeev E. V. Biodeterioration of construction materials // *Stroitel'nye materialy*. 2015. № 5. P. 5–9.
14. Yakovleva G., Sagadeev E., Stroganov V., Kozlova O., Okunev R., Ilinskaya O. Metabolic activity of micromycetes affecting urban concrete constructions // *The Scientific World Journal*. V. 2018. 9 p.
15. Stroganov V. F., Sagadeev E. V. Introduction to the biodeterioration of construction materials: monograph. Kazan : KGASU, 2014. 200 p.
16. The laboratory setup for testing samples of construction materials on the biostability in modeling mediums : patent № 170410 of Rus. Federation. № 2016123279 ; decl. 10.06.2016 ; publ. 24.04.2017. Bull. in № 12. 1 p.