

К.А. Сарайкина¹, В.А. Голубев¹, Г.И. Яковлев²

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет,

²Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ БАЗАЛЬТОФИБРОБЕТОНОВ

Долговечность бетонных композитов, при прочих равных условиях, должна оцениваться с учетом особенностей химико-минералогического состава гидратных новообразований, поровой структуры и характера контактных зон «матрица – заполнитель», «матрица – армирующий компонент». Поэтому, помимо получения высоких физико-механических характеристик материала, необходимо учитывать вопросы формирования и управления оптимальной структурой композита для обеспечения долговечности материала. В статье рассматривается влияние многослойных углеродных нанотрубок и высокоактивного метакаолина на процессы структурообразования модифицированного базальтофибробетона (БФБ). Установлено, что введение наноструктурных добавок в состав БФБ способствует защите базальтового волокна от щелочной коррозии за счет уплотнения структуры композита и связывания свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ высокоактивным метакаолином в нерастворимые низкоосновные гидроалюмосиликаты кальция, а также повышению их адгезии к поверхности базальтовых волокон за счет направленного формирования морфологии и состава новообразований, что обуславливает положительное влияние на долговечность композита в целом.

Ключевые слова: базальтофибробетон, высокоактивный метакаолин, многослойные углеродные нанотрубки, модификация, долговечность, структурообразование.

На сегодняшний день мелкозернистые бетоны находят все большее применение в строительстве. Однако за счет высокого содержания цементного камня, а следовательно, повышенной контракции, мелкозернистые бетоны отличаются большими значениями усадочных напряжений, малой жесткостью скелета, повышенной пористостью и, как следствие, низкими показателями долговечности [1, 2]. Одним из вариантов решения этих проблем является армирование стальной арматурой в виде отдельных стержней и сеток. В настоящее время традиционные способы арми-

Сарайкина К.А., Голубев В.А., Яковлев Г.И. Исследование влияния наноструктурных модификаторов на процессы структурообразования базальтофибробетонов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2017. – № 1. – С. 140–146. DOI: 10.15593/2409-5125/2017.01.12

Saraykina K., Golubev V., Yakovlev G. Investigation of nanostructure modifiers influence on the processes of basalt fiber concrete structure formation. PNRPU. Applied ecology. Urban development. 2017. No. 1. Pp. 140-146. DOI: 10.15593/2409-5125/2017.01.12

рования не отвечают в полной мере современным эксплуатационным и экономическим требованиям при изготовлении тонкостенных, арочных и других конструкций сложной конфигурации. Альтернативой в данном случае может являться дисперсное армирование бетонов неметаллическими волокнами, например базальтовыми [3–5].

Несмотря на большое количество исследований, подтверждающих перспективность использования базальтовых волокон для дисперсного армирования бетонов [6–10], массовое применение базальтофибробетонов (БФБ) сдерживается из-за недостаточной изученности их долговечности в различных эксплуатационных средах. Это обусловлено, в первую очередь, неоднозначностью результатов исследований стойкости базальтового волокна в цементных средах, что может быть связано с использованием различных методик при изучении данного вопроса, отличием в химических составах базальтовых волокон и типах применяемых цементов. Кроме того, ситуация осложняется тем, что процесс формирования новообразований на поверхности базальтового волокна при его взаимодействии с цементной матрицей в бетоне имеет неуправляемый характер.

В то же время существуют работы, в которых авторы акцентируют внимание на том, что долговечность бетона, при прочих равных условиях, должна оцениваться с учетом особенностей химико-минералогического состава гидратных новообразований, поровой структуры и характера контактных зон «матрица – заполнитель», «матрица – армирующий компонент» [11]. Поэтому, помимо получения высоких физико-механических характеристик материала, необходимо учитывать вопросы формирования и управления оптимальной структурой композита для обеспечения долговечности материала [12].

При этом в настоящее время разрабатываются различные методы защиты волокна от разрушения в щелочной среде [13]. Одним из наименее затратных методов представляется способ снижения щелочности цементной среды путем введения добавок различной природы и дисперсности. Работами, выполненными ранее [14], обоснована целесообразность применения многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и метакаолина с целью защиты базальтового волокна от разрушения в щелочной цементной среде базальтофибробетона и создания условий для управления структурообразованием в контактной зоне «базальтовое волокно – цементная матрица».

Как было установлено [15], введение в состав базальтофибробетона дисперсии МУНТ способствует направленному формированию его структуры в общем объеме матрицы и на поверхности зерен заполнителя и армирующих базальтовых волокон, что обеспечивает повышение адгезии в межфазных слоях системы. Увеличение расхода МУНТ с 0,002 до 0,005 % от массы цемента приводит к образованию на поверхности базальтового

волокна низкоосновных гидросиликатов кальция в виде плотной оболочки с морфологией кристаллогидратов, ориентированных вертикально к поверхности твердой фазы, что обеспечивает повышение прочностных характеристик композита в целом за счет улучшения сцепления цементной матрицы с базальтовым волокном. Однако более полное протекание реакции гидратации портландцемента в присутствии МУНТ способствует образованию в композите большого количества портландита, который оказывает негативное влияние на коррозионную стойкость базальтового волокна.

Обеспечение защиты армирующего волокна от разрушения в щелочной среде цемента возможно путем связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ метакаолином. Результаты исследования влияния высокоактивного метакаолина (ВМК) на основные характеристики базальтофибробетона позволяют говорить о положительном влиянии ВМК на структуру и свойства БФБ, заключающемся в связывании свободного гидроксида кальция в малорастворимые низкоосновные гидроалюмосиликаты кальция, способствующие уплотнению структуры композита, что обеспечивает защиту базальтового волокна от щелочной коррозии.

Таким образом, результаты проведенных ранее исследований создают предпосылки возможности получения высококачественного композита при использовании многослойных углеродных нанотрубок и высокоактивного метакаолина в базальтофибробетонах. Результаты определения прочностных показателей образцов показывают, что введение в состав базальтофибробетона метакаолина в количестве 3 % и многослойных углеродных нанотрубок в количестве 0,005 % от массы цемента обеспечивает увеличение прочности БФБ на растяжение при изгибе и на сжатие до 25 и 45 % относительно контрольного цементно-песчаного раствора соответственно, что свидетельствует о положительном влиянии дисперсии МУНТ и метакаолина на формирование базальтофибробетонной композиции [14].

С целью изучения процессов, происходящих при совместном введении подобранных наноструктурных добавок в состав базальтофибробетона, обеспечивающих повышение его прочностных характеристик, проведены исследования микроструктуры полученного модифицированного композита, результаты которых представлены на рис. 1.

На микрофотографиях структуры базальтофибробетона, модифицированного метакаолином и многослойными углеродными нанотрубками, можно наблюдать, что армирующие волокна покрыты оболочкой из новообразований мелкокристаллической октаэдрической формы кристаллов, отличающейся от кубовидной, присущей новообразованиям, формирующимся на поверхности базальтового волокна в отсутствие наноструктурирующих модификаторов [15], плотным прилеганием к поверхности волокна, что обуславливает повышение адгезии в контактной зоне.

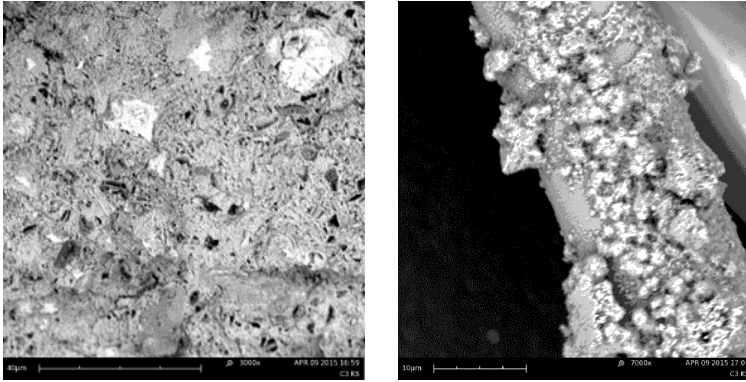


Рис. 1. Структура базальтофибробетона, комплексно-модифицированного высокоактивным метакеолитом и дисперсией МУНТ

При этом в цементной матрице не наблюдается многочисленных новообразований портландита [14], что говорит о связывании свободного гидроксида кальция метакеолитом в гидроалюмосиликаты кальция, которые дополнительно уплотняют структуру базальтофибробетона, за счет встраивания продуктов взаимодействия в цементный камень.

Для исследования изменений в составе формирующихся новообразований при совместном введении в базальтофибробетонную композицию высокоактивного метакеолита и дисперсии многослойных углеродных нанотрубок проведен дифференциально-термический анализ, результаты которого представлены на рис. 2.

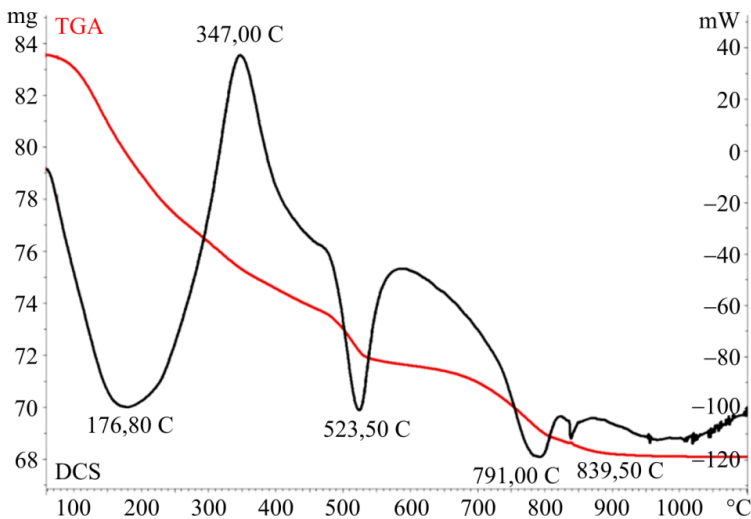


Рис. 2. Девиватограмма базальтофибробетона, модифицированного метакеолитом и дисперсией МУНТ

При анализе результатов дифференциальной сканирующей калориметрии модифицированного наноструктурными добавками базальтофибробетона отмечается, что при обезвоживании гидроксида кальция происходит значительно меньшая потеря массы исследуемого образца относительно контрольного [15], что указывает на уменьшение количества свободной извести в данной среде. Эндотермические эффекты при температурах 791,0 и 839,5 °С свидетельствуют об изменении соотношения CaO/SiO_2 в системе и образовании низкоосновных гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция, что согласуется с результатами исследований базальтофибробетона, модифицированного дисперсией многослойных углеродных нанотрубок и метакаолином в отдельности [14, 15].

Таким образом, совместное введение наноструктурных добавок в состав базальтофибробетона способствует защите базальтового волокна от щелочной коррозии за счет уплотнения структуры композита и связывания свободного гидроксида кальция высокоактивным метакаолином в нерастворимые низкоосновные гидроалюмосиликаты кальция, а также повышению их адгезии к поверхности базальтовых волокон за счет направленного формирования морфологии и состава новообразований, что обуславливает положительное влияние на долговечность композита в целом.

Библиографический список

1. Юхневский П.И., Широкий Г.Т. Строительные материалы и изделия: учеб. пособие. – Минск: Технопринт, 2004. – 476 с.
2. Красовский П.С. Технология конструкционных материалов: учеб. пособие. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2012. – 227 с.
3. Сарайкина К.А., Шаманов В.А. Дисперсное армирование бетонов // Вестник Пермского государственного технического университета. Урбанистика. – 2011. – № 2. – С. 70–75.
4. Мелкозернистый базальтофибробетон с нанокремнеземом / Л.А. Урханова, С.А. Лхасаранов, В.Е. Розина, С.Л. Буянтуев // Строительные материалы. – 2015. – № 6. – С. 45–52.
5. Степанян Р.Е. Надежность фибровой арматуры // Автомобильные дороги. – 2010. – № 4. – С. 36–43.
6. Bin Wei, Hallin Cao, Shenhua Song. Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment // *Materials and Design*. – 2010. – № 31. – P. 4244.
7. Experimental study on the mechanical properties and microstructure of chopped basalt fibre reinforced concrete / Chaohua Jiang, Ke Fan, Fei Wu, Da Chen // *Materials and Design*. – 2014. – № 58. – P. 187–192.
8. Перфилов В.А., Зубова М.О. Базальтовое фибровое волокно как основной компонент дисперсно-волокнутого армирования бетонов // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2013. – Вып. 3 (101). – С. 146–152.
9. Бучкин А.В. Мелкозернистый бетон высокой коррозионной стойкости, армированный тонким базальтовым волокном: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. – М., 2011. – 20 с.
10. Васильовская Н.Г., Енджиевская И.Г., Калугин И.Г. Цементные композиции, дисперсно-армированные базальтовой фиброй // Вестник ТГАСУ. – 2011. – № 3. – С. 153–160.
11. Структурно-реологические свойства дисперсно-зернистых систем: моногр. / Е.В. Алексеева [и др.]; под общ. ред. В.Т. Перцева; Воронеж. гос. архит.-стр. ун-т. – Воронеж, 2010. – 196 с.
12. Наноструктурирование композитов в строительном материаловедении: моногр. / под общ. ред. Г.И. Яковлева. – Ижевск: Изд-во ИжГТУ им. М.Т. Калашникова, 2014. – 196 с.

13. Сарайкина К.А., Голубев В.А., Семкова Е.Н. Щелочестойкость базальтового волокна и способы ее повышения // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Строительство и архитектура. – 2012. – № 1. – С. 185–192.

14. Повышение коррозионной стойкости базальтового волокна в цементных бетонах / К.А. Сарайкина, В.А. Голубев, Г.И. Яковлев, С.В. Сычугов, Г.Н. Первущин // Строительные материалы. – 2016. – № 1-2 (733-734). – С. 27–31.

15. Наноструктурирование цементного камня при дисперсном армировании базальтовым волокном / К.А. Сарайкина, В.А. Голубев, Г.И. Яковлев, А.И. Политаева, С.А. Сеньков // Строительные материалы. – 2015. – № 2(722). – С. 34–39.

References

1. Yuhnevskij P.I., Shirokij G.T. Stroitel'nye materialy i izdeliya [Building materials and products]. Minsk: TP Tekhnoprint, 2004. 476 p.

2. Krasovskij P.S. Tekhnologiya konstrukcionnyh materialov [Structural material technology]. Habarovsk: Izd-vo DVGUPS, 2012. 227 p.

3. Sarajkina K.A., Shamanov V.A. Dispersnoe armirovanie betonov [Disperse reinforcement of concrete]. *Vestnik PGTU. Urbanistika*. 2011, no. 2, pp. 70-75.

4. Urhanova L.A., Lhasaranov S.A., Rozina V.E., Buyantuev S.L. Melkozernistyj bazal'tofibrometon s nanokremnezemom [Fine grained basaltfiberconcrete with nanosilica]. *Stroitel'nye materialy*, 2015, no. 6, pp. 45.

5. Stepanyan R.E. Nadezhnost' fibrovoj armatury [The reliability of fiber reinforcement]. *Avtomobil'nye dorogi*, 2010, no. 4, pp. 36.

6. Bin Wei, Hallin Cao, Shenhua Song Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment. *Materials and Design*, 2010, no. 31, pp. 4244.

7. Chaohua Jiang, Ke Fan, Fei Wu, Da Chen Experimental study on the mechanical properties and micro-structure of chopped basalt fibre reinforced concrete. *Materials and Design*, 2014, no. 58, pp. 187.

8. Perfilov V.A., Zubova M.O. Bazal'tovoe fibrovoe volokno kak osnovnoj komponent dispersno-voлокнистого армирования бетонov [Basalt fiber as the main component of the dispersion-fiber reinforcement concrete]. *Vestnik Donbasskoj nacional'noj akademii stroitel'stva i arhitektury*, 2013, vyp. 3 (101), pp. 146.

9. Buchkin A.V. Melkozernistyj beton vysokoj korrozionnoj stojkosti, armirovannyj tonkim bazal'tovym voloknom [High corrosion resistance fine-grained concrete, reinforced with a thin basalt fiber]. Abstract of the Ph.D. thesis. Moscow, 2011, 20 p.

10. Vasilovskaya N.G., Endzhievskaya I.G., Kalugin I.G. Cementnye kompozicii, dispersno-armirovannye bazal'tovoj fibroj [Basalt fiber dispersion-reinforced cement composition]. *Vestnik TGASU*, 2011, no. 3, pp. 153.

11. Alekseeva E.V. [et al.] Strukturno-reologicheskie svojstva dispersno-zernistyh sistem: monografiya [Structural and rheological properties of the dispersion-grained systems]. Voronezh: Voronezhskij gosudarstvennyj arhitekturno-stroitel'nyj universitet, 2010. 196 p.

12. Yakovlev G.I. [et al.] Nanostrukturirovanie kompozitov v stroitel'nom materialovedenii: monografiya [The nanostructured composites in building materials]. Izhevsk: Izd-vo IzhGTU imeni M.T. Kalashnikova, 2014. 196 p.

13. Sarajkina K.A., Semkova E.N., Golubev V.A. Shchelochestojkost' bazal'tovogo volokna i sposoby ee povysheniya [Basalt fiber alkali-resistance and methods of its increase]. *Vestnik PNIPU. Stroitel'stvo i arhitektura*, 2012, no.1, pp. 185.

14. Sarajkina K.A., Golubev V.A., Yakovlev G.I., Sychugov S.V., Pervushin G.N. Povyslenie korrozionnoj stojkosti bazal'tovogo volokna v cementnyh betonah [The corrosion resistance increase of basalt fiber cement concrete]. *Stroitel'nye materialy*, 2016, no.1-2 (733-734), pp. 27-31.

15. Sarajkina K.A., Golubev V.A., Yakovlev G.I., Politaeva A.I., Sen'kov S.A. Nanostrukturirovanie cementnogo kamnya pri dispersnom armirovanii bazal'tovym voloknom [Nanostructuring of cement stone with disperse reinforcement basalt fiber]. *Stroitel'nye materialy*, 2015, no. 2 (722), pp. 34.

K. Saraykina, V. Golubev, G. Yakovlev

INVESTIGATION OF NANOSTRUCTURED MODIFIERS INFLUENCE ON THE PROCESSES OF BASALT FIBROUS CONCRETE STRUCTURE FORMATION

The concrete composite durability, other things being equal, must be assessed based of the chemical-mineralogical hydrated new formations composition characteristics, pore structure and character of the contact zones "matrix – aggregate", "matrix – reinforcing component". Therefore besides obtaining high physical and mechanical characteristics of the material, it is necessary to take into account the issues of formation and management of optimal composite structure to ensure high durability of the material. In this paper the influence of multi-wall carbon nanotubes and high active metakaolin on the processes of modified basalt fibrous concrete (BFC) structure formation is considered. The introduction of nanostructured additives in the BFC contributes to the protection of basalt fiber from the alkaline corrosion due to the compaction of the composite structure and binding of free $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by high active metakaolin into insoluble low-basic calcium aluminosilicate hydrates, and to the increase of their adhesion to the surface basalt fibers due to directional formation of morphology and composition of new formations, that makes for a positive effect on the composite durability in whole.

Keywords: basalt fibrous concrete, metakaolin, multi-wall carbon nanotubes, modification, durability, structure formation.

Сарайкина Ксения Александровна (Пермь, Россия) – канд. техн. наук, доцент кафедры «Строительный инжиниринг и материаловедение», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614010, г. Пермь, ул. Куйбышева, 109, e-mail: ksenya_s2004@mail.ru).

Голубев Виктор Алексеевич (Пермь, Россия) – канд. техн. наук, доцент кафедры «Строительный инжиниринг и материаловедение», декан строительного факультета, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614010, г. Пермь, ул. Куйбышева, 109, e-mail: Golubev_va@cems.pstu.ru).

Яковлев Григорий Иванович (Ижевск, Россия) – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Геотехника и строительные материалы», Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7, e-mail: jakowlew@udm.net).

Saraykina Kseniya (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Technical Sciences, Assistant of professor Department of building engineering and material science, Perm National Research Polytechnic University (614010, Perm, Kujbysheva str., e-mail: ksenya_s2004@mail.ru).

Golubev Viktor (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Technical Sciences, Assistant of professor Department of building engineering and material science, den of building faculty, Perm National Research Polytechnic University (614010, Perm, Kujbysheva str., e-mail: Golubev_va@cems.pstu.ru).

Yakovlev Grigory (Izhevsk, Russian Federation) – Doctor in Technical Sciences, Professor, Head of the Department "Geotechnics and building materials", Kalashnikov Izhevsk State Technical University (426069, Izhevsk, Studencheskaya str., 7, e-mail: jakowlew@udm.net).