

УДК 544.032.7

Манушина А.С., Урбанов А.В., Зырянов М.С., Сапронов А.О., Потапова Е.Н.

КОРРОЗИЯ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА В СРЕДЕ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Манушина Анна Сергеевна, студент 2 курса магистратуры факультета инженерной химии,
e-mail:manushina-1994@mail.ru

Урбанов Андрей Витальевич, студент 3 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Зырянов Михаил Сергеевич, студент 3 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Сапронов Антон Олегович, студент 3 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Потапова Екатерина Николаевна, д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Рассмотрены процессы коррозии базальтового волокна в различных средах. Показано, что под действием щелочной среды происходит разрушение волокна. Для предотвращения коррозии и создания коррозионностойкого композита, необходимо, чтобы матрица характеризовалась pH менее 10.

Ключевые слова: гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, базальтовое волокно, коррозионная стойкость

CORROSION OF BASALT FIBER IN THE ENVIRONMENT OF THE GYPSUM BINDER

Manushina A.S., Urbanov A.V., Zyryanov M.S., Sapronov A.O., Potapova E.N.
D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The processes of corrosion of basalt fiber in various media are considered. It is shown that under the action of an alkaline medium, the fiber breaks down. To prevent corrosion and create a corrosion-resistant composite, it is necessary that the matrix has a pH of less than 10.

Keywords: gypsum cement-pozzolan binder, basalt fiber, corrosion resistance

Возведение современных зданий и сооружений требует применение материалов обладающих высокими эксплуатационными свойствами, такими как прочность на сжатие и растяжение, трещиностойкость и т.д. Одним из путей решения задач по совершенствованию эксплуатационных характеристик материалов является их армирование различными видами фибр минерального или органического происхождения. Перспективность использования неметаллических волокон в качестве дисперсного армирования подтверждено исследованиями, выполненными различными зарубежными и отечественными учеными [1].

Для исследований было выбрано гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ) с активной минеральной добавкой метакеолин, модифицированное пластифицирующей и водоудерживающей добавками и редиспергируемым полимерным порошком. Оптимальное содержание функциональных добавок было выбрано по проведенным ранее исследованиям [2].

Изучение влияния различных по природе волокон - полипропиленового, базальтового, полиакрилового и высокомодульного стекловолокна (волокна вводили в ГЦПВ в количестве 0,4 %) на

свойства ГЦПВ показало, что наилучшими характеристиками через 28 сут твердения обладает состав с базальтовым волокном [3]. Однако проведенный электронно-микроскопический анализ показал, что после 90 сут базальтовое волокно в среде гипсоцементно-пуццоланового вяжущего начинает корродировать.

Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, твердевшее 7 характеризуется довольно неотчетливой структурой (рис. 1 а), портландита не наблюдается, двугидрат сульфата кальция кристаллизуется в виде гексагональных призм. К 28 сут кристаллизация новообразований значительно улучшается (рис. 1 б), а к 365 сут твердения происходит рост и срастание кристаллов (рис. 1 в).

В присутствии базальтового волокна фазовый состав гидратных новообразований не изменяется. На электронно-микроскопических снимках видно, что через 7 и 28 сут гидратации волокно покрывается продуктами гидратации вяжущего (рис. 1 г, д), а через 3 мес начинается разрушение поверхности базальтового волокна (рис. 1 е, ж), а через 365 сут базальтовых волокон не наблюдается вообще (рис. 1 з).

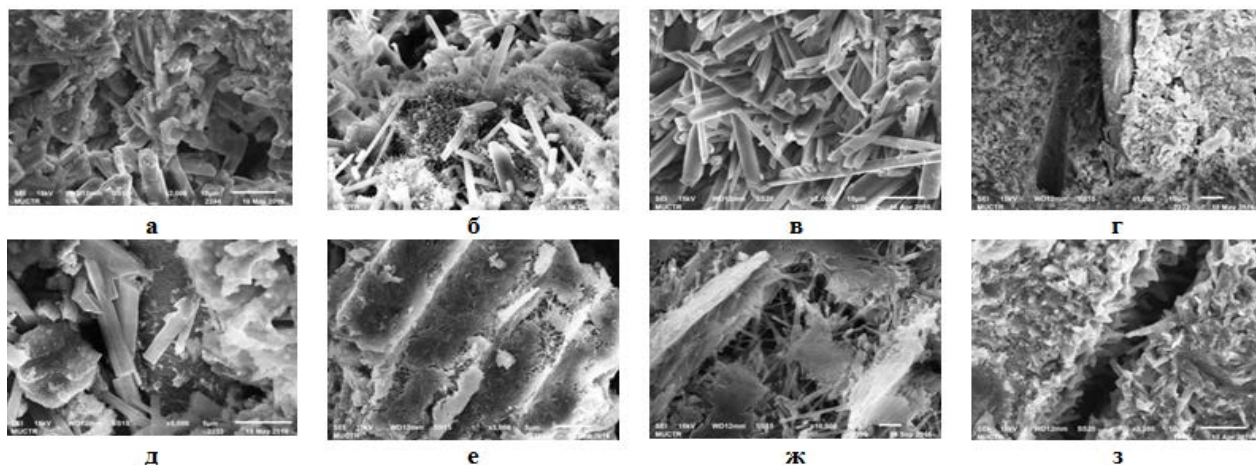


Рис. 1. Микроструктура гипсоцементно-пуццоланового камня, твердевшего 7 (а, г), 28 (б, д), 90 (е, ж) и 365 сут (в, з); а - в – ГЦПВ без волокон; г – з – с базальтовым волокном.



Рис. 2. Структура базальтового волокна: а – алюмосиликатный остов в разрезе; б– исходное волокно; в – волокно после кипячения в насыщенном растворе извести; г - волокно после кипячения в 5 %- ном растворе NaOH

На основании проведенных исследований выявлена слабая стойкость базальтового волокна в щелочной среде гипсоцементно-пуццоланового вяжущего, поэтому были проведены дополнительные исследования коррозии базальтового волокна в щелочной среде.

Для оценки химической стойкости базальтового волокна проведены исследования по его кипячению в насыщенных растворах различных вяжущих по методике П. А. Пащенко [4]. Образцы исходного базальтового волокна кипятили в насыщенных растворах гипсового, гипсоцементно-пуццоланового и цементного вяжущего в течение 4 час. В качестве сравнения проводили кипячение волокна также в растворе гидроксида кальция и в 5 %-ном растворе NaOH.

Базальтовое волокно представляет собой аморфный полимер, в основе которого лежит алюмосиликатный остов. Каждый атом кремния или алюминия связан с четырьмя атомами кислорода и имеет тетраэдрическую координацию (рис. 2 а).

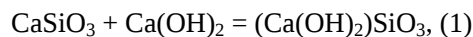
Исходное базальтовое волокно имеет длину 4-6 мм и диаметр 10-14 мкм и характеризуется зеркальным блеском (рис. 2 б). При взаимодействии с насыщенным раствором извести и 5 % раствором щелочи происходит постепенное разрушение связей Si – O – Si и Al – O – Al, что приводит к выщелачиванию компонентов Al_2O_3 и SiO_2 из структуры под действием OH-группы. В связи с этим происходит размягчение структуры

базальтового волокна, которое, в свою очередь стремится понизить свою поверхностную энергию, возникающую из-за разрушения структуры, и меняет свою форму (рис. 2 в – 2 г).

Проведенный электронно-микроскопический анализ показал, что исходное базальтовое волокно до кипячения характеризуется ровной и гладкой поверхностью (рис. 3 а). Диаметр исходного волокна составляет 11,7 мкм. После кипячения в насыщенном растворе гипсового вяжущего видны незначительные дефекты (рис. 3 б), которые вероятно вызваны окислением Fe^{2+} , входящего в состав базальтового волокна, до состояния железа Fe^{3+} . Диаметр волокна увеличивается до 13,0 мкм.

Известно, что стойкость волокон значительно снижается в матрицах, имеющих pH среды выше 10, что подтверждается изменением внешнего вида волокна, прокипяченного в насыщенном растворе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (рис. 3 в).

При кипячении базальтового волокна в насыщенном растворе портландцемента установлено, что выщелачивание базальтового волокна в щелочном растворе под действием гидроксида кальция протекает по реакции 1:



В процессе выщелачивания наблюдается изменение диаметров волокон до 16,3 мкм (рис. 3 г).

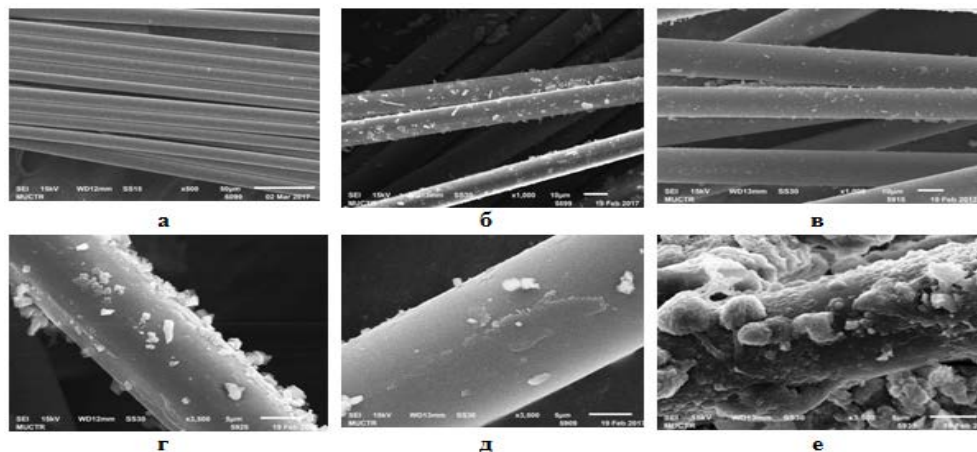


Рис. 3. Микроструктура базальтового волокна: а – исходное волокно; б – в – после кипячения в насыщенных растворах гипсового вяжущего (б), гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (в), портландцемента (г), извести (д) и 5 %-ном растворе NaOH (е)

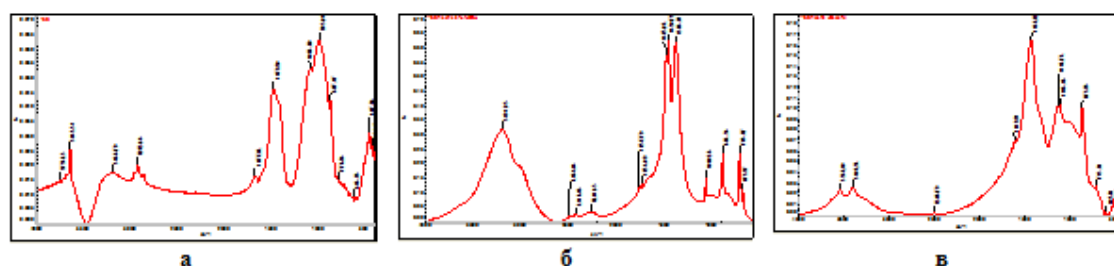


Рис. 4. ИК-спектры базальтового волокна: а – исходное, б – после кипячения в 5 % растворе NaOH, в – после кипячения в насыщенном растворе извести

При кипячении в насыщенном растворе извести диаметр волокна увеличивается до 13,83 мкм, вероятно волокно поглощает из раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. На рис.3 д видны следы взаимодействия волокна с известью.

При кипячении в 5 %-ном растворе NaOH поверхность волокна стала полностью дефектной (рис.3 е). Взаимодействие с NaOH приводит к увеличению диаметра волокна до 14,1 мкм, т.к. волокно интенсивно поглощает из раствора гидроксид натрия. Это приводит к снижению pH до 13,02.

Полученные результаты подтверждаются методом ИК-спектроскопии. Для базальтового волокна характерны полосы в областях $3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания OH групп), $1150\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (колебания связи Si-O-Si в цепочечных и ленточных кремнекислородных структурах), $600\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (колебания $[\text{SiO}_4]^{4-}$) и $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$ (колебания $[\text{AlO}_4]^{5-}$) (рис.4 а). После кипячения в 5 %-ном растворе NaOH и насыщенном растворе извести появляются дополнительные полосы $1451, 1475$ и 1432 см^{-1} (деформативные колебания Ca-O), и 1376 и 1142 см^{-1} , (колебания Fe (II)) и происходит смещение полос валентных и деформационных колебаний в областях $700\text{--}1700$ и $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ (рис. 4 б, в).

Таким образом, полученные результаты подтверждают положение, что стойкость базальтовых волокон значительно снижается в матрицах, имеющих pH среды выше 10. Поэтому наиболее простым решением повышения щелочестойкости базальтового волокна является изменение состава матрицы вяжущего. Однако

следует учесть, что матрица композиционных материалов задает основные физико-химические свойства композитов, поэтому введение каких-либо новых компонентов в ее состав может привести к существенному изменению свойств композита, например, потере механических или функциональных свойств.

Список литературы

1. Bangi M.R., Horiguchi T. Effect of fibre type and geometry on maximum pore pressures in fibre-reinforced high strength concrete at elevated temperatures// Cement and Concrete Research. – 2012. – № 42. – P. 459-466.
2. Манушина А. С., Ахметжанов А. М., Потапова Е. Н. Влияние добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – т. 29. – № 7 (166). – С. 59-61.
3. Potapova, E., Manushuna, A., Urbanov, A. Einfluss verschiedener Fasern bei Anwendung von Gips-Zement-Puzzolan-Binden/ 3. Weimar Gypsum Conference. 14. - 15. Marz 2017. Weimar, 2017, Weimar. – P. 54-63.
4. Пашенко А.А. Армирование неорганических вяжущих минеральными волокнами. – М.: Стройиздат, 1988. – 200 с. (Наука - строительному производству).
5. Сарайкина К. А., Семкова Е. Н. Исследование процесса выщелачивания минеральных волокон в цементной среде//Наука. Технологии. Инновации: материалы Всерос. науч. конф. – Новосибирск, – 2012.