

К.А. Сарайкина, В.А. Голубев
K.A. Saraykina, V.A. Golubev

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Perm National Research Polytechnic University

**ИЗУЧЕНИЕ ПУТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ПРИМЕНЕНИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН
В ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМАХ**

**THE RESEARCH OF THE METHODS OF INCREASING
THE EFFICIENCY OF BASALT FIBER APPLICATION
IN THE CEMENT SYSTEMS**

Использование базальтового волокна для дисперсного армирования бетона является весьма перспективным направлением развития технологии бетонов. Однако низкая устойчивость этих волокон к продуктам гидратации цемента не позволяет использовать их для массового армирования бетона. Приведены результаты исследования механизма разрушения базальтового волокна в цементных бетонах, проанализированы различные методы его защиты от выщелачивания и представлены результаты эксперимента по применению защитного покрытия для базальтовых волокон.

Ключевые слова: базальтовое волокно, дисперсное армирование, щелочестойкость, разрушение, аппрет.

The use of basalt fibers for reinforced concrete is perspective way of the development of concrete technology. However, the limiting factor of mass application of this material is low resistance of basalt fiber to products of cement hydration. In this paper, the results of research of the mechanism of the destruction of basalt fiber in cement concrete are described, various methods to protect from alkali-corrosion are analyzed and results of experiment of application of basalt fiber appret.

Keywords: basalt fiber, fiber-reinforced concrete, alkali-resistance, destruction, appret.

Современное строительство неразрывно связано с задачами, имеющими отношение к повышению эффективности строительного производства, снижению стоимости и трудоемкости технологических процессов, экономному использованию материальных и энергетических ресурсов, применению новых прогрессивных материалов. Важная задача промышленности строительных материалов – создание новых экономически выгодных материалов, отвечающих современным требованиям.

Увеличивающийся объем строительства требует применения большого количества бетонных и железобетонных конструкций. Однако условия эксплуатации и экономические соображения часто диктуют необходимость замены металлической арматуры неметаллической, что значительно снижает вес конструкций и улучшает другие характеристики (стойкость к кислотной и электрохимической коррозии, немагнитность, диэлектрические свойства и др.).

Большой интерес для промышленности представляет возможность использования минерального волокна в качестве арматуры для различных бетонных конструкций. Базальтовое и стеклянное волокна обладают целым рядом ценных свойств: они получают из недорогого сырья и имеют высокую прочность на разрыв.

Базальтовые волокна получают из однокомпонентного сырья – базальта, запасы которого в мире практически неограничены, при одностадийном технологическом процессе, что обуславливает их более низкую себестоимость по сравнению с другими волокнами, производимыми по многостадийным технологическим схемам. По своим свойствам базальтовые волокна близки к стеклянным волокнам на основе стекла Е.

Базальтовые волокна обладают высоким уровнем физико-механических и химических свойств, стабильностью свойств при длительной эксплуатации в различных условиях, хорошей адгезией к различным связующим, что в свою очередь определяет их как перспективный материал для получения новых композиционных материалов – на основе как органических матриц (базальтопластики), так и неорганических (фибробетоны) [1].

Портландцемент является характерным представителем неорганических вяжущих. Важнейшими клинкерными минералами его являются трехкальциевый силикат $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S), двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S), трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) и четырехкальциевый алюмоферрит $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF). Процессы взаимодействия клинкерных минералов с водой происходят одновременно, оказывая влияние друг на друга. При твердении портландцемента протекают в основном реакции гидратации и гидролиза с образованием гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция и выделением некоторого количества извести.

Для портландцементов и его видов характерно то, что уже в первые дни твердения содержание гидрата окиси кальция в жидкой фазе смеси портландцемента с водой часто достигает 1,4–1,5 г/л (считая на CaO), что свидетельствует о пересыщении его растворов. Наличие этих соединений в водной среде обуславливает ее высокую щелочность, характеризуемую показателями концентрации ионов водорода рН, достигающими 12–13. Установившаяся концентрация гидроксильных ионов сохраняется на всех стадиях твердения цемента и подпитывается постоянно при увеличении степени гидратации цемента.

Таким образом, среда твердения портландцемента имеет щелочной характер, значение pH мало меняется с течением времени. Жидкая фаза твердеющего цемента может содержать 0,1–0,5 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 0,1–2,0 % R_2O (Na_2O и K_2O) [2].

Согласно данным работ М.С. Аслановой, в результате воздействия на кремнеземсодержащее волокно воды и водных растворов кислот на его поверхности в результате гидролиза образуется кремнеземная пленка, защищающая его от разрушения. Кроме того, установлено, что силикатные волокна обладают недостаточной стойкостью при взаимодействии со щелочными растворами, что обусловлено большой растворимостью в щелочах кремнеземного каркаса стекол.

Стекланные и базальтовые волокна обладают низкой устойчивостью к продуктам гидратации цементов. Итак, когда базальтовые и стекланные волокна применяют в качестве армирующего материала в сочетании с портландцементом, волокно должно противостоять воздействию агрессивных сред, в частности содержащейся в цементе щелочи, в течение длительного времени [3].

Процесс разрушения базальтового волокна в щелочи был исследован путем установления наличия дефектов на поверхности волокон при различном времени воздействия агрессивной среды методом экспресс-анализа [4]. Суть данного метода заключается в кипячении волокон в насыщенном щелочном растворе в течение 1, 3 и 5 ч: раствор в исходном состоянии содержит 0,9 г/л оксида кальция, что соответствует содержанию CaO в щелочной фазе портландцемента ($\text{pH} = 12\dots 13$). Кипячение в течение 3 ч в данном растворе имитирует нахождение волокон непосредственно в среде нормально твердеющих цементов в течение года. Исследование проводилось путем визуального осмотра волокон в исходном состоянии и после испытания с помощью микроскопа МИН-8 при 500-кратном увеличении. Динамика процесса разрушения силикатного волокна в щелочной среде представлена на рис. 1.

На рис. 2 представлена диаграмма изменения диаметров базальтовых волокон различных производителей в зависимости от времени кипячения в насыщенном щелочном растворе.

Как видно из представленных данных, изменение диаметров волокон происходит циклично: в начальный период времени наблюдается увеличение диаметра волокна, что сопровождается появлением новообразований. Затем происходит уменьшение диаметра волокна, при этом на его поверхности отчетливо видны дефекты. После этого вновь наблюдается увеличение диаметра волокна, и цикл повторяется. Понятно, что данный процесс имеет затухающий характер и продолжается до тех пор, пока волокно полностью не разрушится. Предположительно, процесс увеличения диаметра волокна сопровождается поглощением волокном гидроксида кальция из раствора,

а уменьшение диаметра связано с переходом в раствор компонентов волокна. Таким образом, с течением времени происходит уменьшение диаметра волокна, следовательно, эффект армирования матрицы волокном значительно снижается.

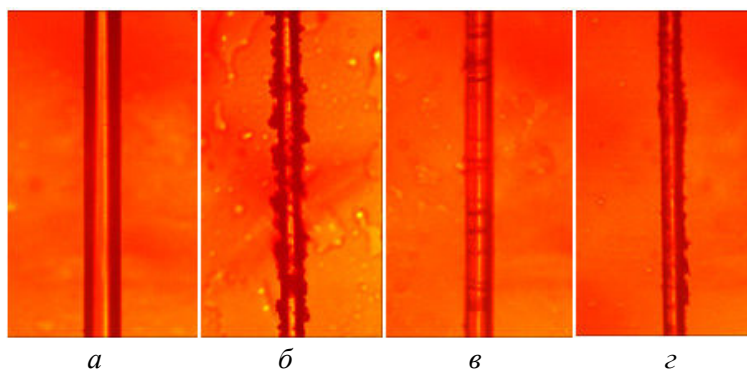


Рис. 1. Воздействие щелочной среды на базальтовое волокно в течение различного времени: *a* – исходное волокно; *б* – кипячение волокна в течение 1 ч; *в* – кипячение волокна в течение 3 ч; *г* – кипячение волокна в течение 5 ч

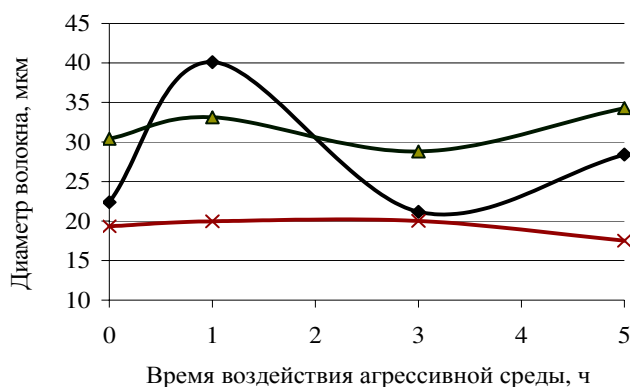
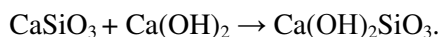


Рис. 2. Зависимость диаметра базальтового волокна от времени воздействия щелочной среды

При анализе химического состава базальтового и стеклянного волокон было выявлено значительное превышение концентрации кислых и амфотерных оксидов над основными. Избыточный диоксид кремния, содержащийся в волокнах в виде полисиликатов кальция, при взаимодействии с гидроксидом кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) твердеющего цемента переходит в менее кислое соединение, которое отличается большей растворимостью.

Процесс выщелачивания протекает следующим образом:



О механизме разрушения стекол щелочами единого мнения не существует. Некоторые исследователи считают, что действие щелочных растворов сводится к постепенному растворению стекла, начиная с его поверхности, без образования защитной пленки. Если катионы щелочного раствора образуют с продуктами разрушения стекла нерастворимые в щелочной среде соединения, то на поверхности стекла формируется пленка, тормозящая его дальнейшее разрушение.

Другая точка зрения сводится к тому, что растворы щелочей, реагируя с составляющим каркас волокна кремнеземом, растворяют стекло полностью.

Характер взаимодействия волокон с щелочным раствором может быть обусловлен адсорбцией труднорастворимых гидросиликатов и гидроалюминатов кальция на поверхности волокон. Эти процессы приводят к увеличению размеров имеющихся поверхностных дефектов и появлению новых. Дефекты, являясь концентраторами напряжений, существенно снижают прочность волокон, а вследствие этого – прочность композита в целом [5].

Существует несколько подходов к решению проблемы низкой устойчивости базальтовых и стеклянных волокон в щелочной среде гидратирующих цементов [6].

В случае, когда объектом воздействия является тело бетона, необходимо решить задачу снижения степени агрессивности среды по отношению к волокну. К методам решения данного вопроса можно отнести:

1. Применение в качестве матрицы для армирования бесцементных бетонов, например полимербетонов. Однако данный материал по сравнению с традиционным бетоном имеет существенные недостатки – это ограниченная температура применения и высокая стоимость, что не позволяет ему в полной мере конкурировать с цементными бетонами.

2. Использование для изготовления бетонов мало- или бесщелочных вяжущих, таких как глиноземистый цемент, гипс и т.д. Фактором, сдерживающим их массовое применение в базальтофибробетонах, является ограниченная область применения бетонов на этих видах вяжущих ввиду их специфических свойств (недостаточная водостойкость гипса; перекристаллизация продуктов гидратации глиноземистого цемента при значительном изменении температуры, которая снижает прочность из-за напряжений в структуре камня и т.д.).

3. Модифицирование известных вяжущих с помощью различных активных минеральных добавок для снижения агрессивного воздействия на волокна. Примером такой обработки может быть введение в бетонную смесь микрокремнезема, который связывает большую часть свободной извести, тем са-

мым защищая волокно от разрушения. Этот способ малопримем в связи с недостаточной изученностью механизмов, обеспечивающих сохранность волокна в течение длительного времени в цементной среде, а также высокой стоимостью активного компонента.

Другое направление, связанное с модификацией самого минерального волокна: как его структуры, так и поверхности, – в настоящее время развивается более активно. К первому варианту можно отнести такой способ обработки волокна, как подшихтовка – введение в смесь различных компонентов, уплотняющих структуру волокна: оксидов алюминия, циркония, железа, титана и т.д. Оценивая приемлемость данного метода, необходимо отметить повышение стоимости волокна за счет введения дорогостоящих модификаторов. Следовательно, применение данного метода не всегда целесообразно и требует дополнительного технико-экономического обоснования [7].

Модифицирование поверхности базальтового волокна может осуществляться различными способами, в том числе:

- созданием полимерного композита для применения в бетонных изделиях в виде гибких связей на основе базальтового волокна и эпоксидной композиции (базальтопластиковая арматура). В данном случае речь идет уже не о дисперсном армировании бетонов, следовательно, этот способ выходит за рамки настоящего исследования;

- термической обработки в условиях отсутствия кристаллизации базальтового волокна, при которой происходит диффузия катионов щелочных элементов к поверхности, что улучшает его щелочестойкость. При контакте с водой окисленного волокна устанавливается показатель рН, заметно сдвинутый в щелочную область (более 9), что подтверждает повышение стойкости такого материала к щелочным растворам. Окислительная обработка волокна приводит к заметному улучшению прочности фиброцементного композита, особенно при твердении при повышенной температуре [8];

- ионообменной обработкой базальтового волокна с целью обогащения его приповерхностной области наиболее подвижными ионами. Однако воздействие на приповерхностный слой весьма малой толщины при ионообменной обработке эффективно только при совместном использовании с окислительной термообработкой для создания оптимального концентрационного профиля подвижных ионов около поверхности волокна [9].

Перечисленные способы весьма трудоемки и сложны в исполнении и их применение повлечет за собой снижение технологичности производства базальтового волокна. Также может применяться:

- обработка поверхности волокна водными растворами некоторых солей (SnCl_2 , AlCl_3 , CdCl_2 и др.). В этих случаях защитный эффект оказывают мало-растворимые селективные пленки, образующиеся при замене растворимых

щелочных и щелочноземельных ионов в поверхностном слое элементарных волокон подобными по размеру ионами металлов;

– модификация поверхности волокна двухслойными покрытиями (вначале наносят вещества, улучшающие адгезию волокна к смоле, наносимой в качестве второго слоя [10]).

Одним из наиболее перспективных способов защиты волокна в цементных системах является аппретирование – нанесение однослойных защитных покрытий (аппретов) на поверхность стеклянного и базальтового волокна. Преимущества данного подхода: а) простота включения в технологический процесс производства волокна, б) вещество, повышающее щелочестойкость, сконцентрировано на поверхности волокон, что обеспечивает более высокий уровень защиты.

Для реализации свойств волокна в композиционных материалах необходимо создать прочное взаимодействие с матрицей по всей площади контакта. Этого можно достигнуть при непосредственном контакте матрицы с поверхностью волокон адсорбционным взаимодействием (часто с участием химического присоединения) или обработкой поверхности волокон специальным составом, обладающим хорошими адгезионными и фрикционными качественными показателями. Однако структура создаваемых таким образом граничных слоев зависит от состава связующего и структуры поверхности волокон. Частично взаимодействию матрицы с волокном способствует нанесение на поверхность последнего пленки замасливателя толщиной 40–60 нм. Замасливатель служит для защиты от истирания волокон и старения под действием агрессивных сред. В состав замасливателя вводят поверхностно-активные вещества, пластификаторы, антистатики, пленкообразователи, а также различные аппретирующие вещества, тип которых зависит от вида связующего [11].

Итак, аппрет для базальтовых и стеклянных волокон с целью их применения в цементной матрице должен выполнять следующие функции: защита волокна от химической деструкции в результате контакта со связующим и создание на поверхности волокон граничного (переходного) слоя от волокна к связующему, обеспечивающего прочность при сдвиге, совместимость со связующим и снижение остаточных напряжений в зоне контакта.

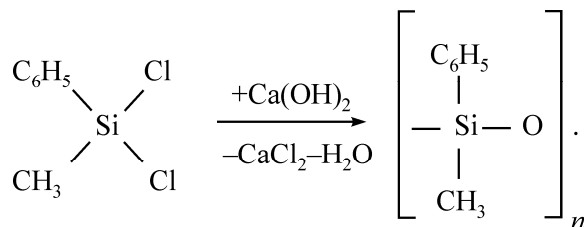
В результате анализа литературных данных установлено, что наиболее эффективными материалами, выполняющими функции аппрета для стеклянных и базальтовых волокон, являются кремнийорганические соединения. Преимущество кремнийорганических покрытий в том, что они прочно закрепляются на поверхности волокон благодаря большому химическому родству к силикатным стеклам. При нанесении кремнийорганических покрытий происходит заполнение и «залечивание» микротрещин на поверхности стекла.

В результате обработки волокон такими соединениями на поверхности волокна образуется гибкая полимерная пленка.

При проведении эксперимента в качестве аппретирующего компонента был использован фенилметилдихлорсилан (PhMe-дихлорсилан). С целью удаления замазливателя с поверхности волокон стеклянные и базальтовые волокна перед нанесением аппрета были подвергнуты термообработке. Для этого пробы волокна длиной от 3 до 6 см были взвешены на аналитических весах, помещены в фарфоровые чашки и поставлены прокаливаться в печь, температура обработки 290–310 °С, время термообработки 30 мин. При этом потеря массы волокна составила около 1 %, что соответствует количественному содержанию замазливателя на поверхности волокна.

Далее отдельные волокна были обработаны путем погружения в раствор фенилметилдихлорсилана. Равномерность нанесения аппретирующего состава оценивалась визуально. Для закрепления аппрета на поверхности волокна была произведена выдержка в течение 30 мин в вытяжном шкафу, затем волокна были высушены на воздухе – последующее обезвоживание уплотняет пленку на поверхности волокна.

В ходе моделирования химического процесса взаимодействия PhMe-дихлорсилана с компонентами волокна и цементного раствора был сделан вывод, что реакция пройдет по следующей схеме:



После затворения фиброцементной смеси водой происходит гидролиз фенилметилдихлорсилана с образованием фенилметилгидроксисилана и хлороводорода. Далее в начальный период твердения цемента выделяется гидроксид кальция, который вступает в реакцию с хлороводородом, в результате чего переходит в хлорид кальция. При этом фенилметилгидроксисилан диссоциирует до фенилметилсилоксана. Таким образом, негативное воздействие щелочи нейтрализуется хлороводородом, и на поверхности волокна образуется гибкая полимерная фенилметилсилоксановая пленка.

Для оценки эффективности защитного покрытия волокна было проведено определение щелочестойкости базальтовых волокон, обработанных аппретом, методом экспресс-анализа, целью которого является установление изменения диаметров волокон при воздействии на них агрессивной среды. Кипячение в насыщенном щелочном растворе проводилось в течение 3 ч.

Измерение диаметров волокон, как в исходном состоянии, так и после испытания проводились на микроскопе МИН-8 при 500-кратном увеличении согласно ГОСТ 6943.2–79 «Материалы текстильные стеклянные. Методы определения диаметра элементарных нити и волокна» методом продольного сечения.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что максимальное изменение диаметра волокна после испытания составляет 0,1 %, следовательно, данный аппретирующий компонент позволяет защитить волокно от разрушения в цементной среде. Однако применение данного аппрета в производственных условиях весьма затруднительно: необходимость прокаливания волокна с целью удаления замазливателя с его поверхности значительно усложняет технологический процесс, кроме того, термообработка неизбежно ведет к деструкции самого волокна. Устранение данного недостатка можно обеспечить путем введения аппретирующего компонента в состав замазливателя. Таким образом, кроме выполнения основных функций аппрета данный компонент должен быть совместим с другими составляющими замазливателя и должен наноситься на волокно в процессе его производства без увеличения количества стадий технологического процесса. Подбор компонента, отвечающего данным требованиям, и является целью дальнейшего исследования.

Список литературы

1. Румянцев А.С. Стеклофибротехнологии [Электронный ресурс] // Оборудование и материалы для производства стеклофибробетона. – URL: <http://www.sftechno.ru/neg>.
2. Пащенко А.А., Сербин В.П. Армирование цементного камня минеральным волокном / УкрНИИНТИ. – Киев, 1970. – 45 с.
3. Стеклянные волокна / М.С. Асланова [и др.]; под ред. М.С. Аслановой. – М.: Химия, 1979. – 256 с.
4. Сарайкина К.А., Семкова Е.Н. Исследование процесса выщелачивания минеральных волокон в цементной среде // Наука. Технологии. Инновации: материалы Всерос. науч. конф. молодых ученых: в 7 ч. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. гос. техн. ун-та, 2012. – Ч. 4. – С. 323–326.
5. Гутников С.И. Влияние оксида алюминия на основные свойства базальтовых стекол и волокон на их основе: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2009. – 24 с.
6. Сарайкина К.А., Голубев В.А., Семкова Е.Н. Щелочестойкость базальтового волокна и способы ее повышения // Вестник Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. Строительство и архитектура. – 2012. – С. 185–192.

7. Рыбин В.А., Уткин А.В. Повышение щелочестойкости базальтового волокна // Студент и научно-технический прогресс: Химия: Материалы XLIX междунар. науч. студ. конф. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. гос. ун-та, 2011. – С. 192.

8. Модификация поверхностного слоя базальтового волокна для увеличения коррозионной стойкости в фиброцементных композитах / А.В. Кнотько, А.А. Меледин, А.В. Гаршев, В.И. Путляев // Строительные материалы. – 2010. – № 9. – С. 89–93.

9. Процессы при ионообменной обработке поверхности базальтового стекловолокна / А.В. Кнотько, А.А. Меледин, А.В. Гаршев, В.И. Путляев // Строительные материалы. – 2011. – № 9. – С. 75–77.

10. Физико-механические основы композиции неорганическое вяжущее – стекловолокно / А.А. Пашенко [и др.]; под ред. А.А. Пашенко. – Киев: Высшая школа, 1979. – 224 с.

11. Армированные пластики / В.А. Бунаков [и др.]; под ред. Г.С. Головкина, В.И. Семенова. – М.: Изд-во МАИ, 1997. – 404 с.

Получено 16.01.2013

Сарайкина Ксения Александровна – магистрант, ПНИПУ, СТФ, ПСК-12-1м, e-mail: ksenya_s2004@mail.ru.

Голубев Виктор Алексеевич – кандидат технических наук, доцент, ПНИПУ, СТФ, e-mail: dekstf@pstu.ru.