

УДК 666.983

**СТОЙКОСТЬ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ**

*В. Н. Деревянко, д. т. н, проф., Л. В. Саламаха, аспир., Е. Г. Кушнир, аспир.,  
Е. С. Щудро, студ., А. Г. Смоглий, студ.*

**Ключевые слова:** *волокна, стойкость, твердение, портландцемент, сравнение.*

**Постановка проблемы.** Применение в строительстве высокопрочных бетонов неразрывно связано с высокой чувствительностью таких бетонов к трещинообразованию. В качестве эффективного средства повышения прочности при растяжении и изменения трещинообразования высокопрочных бетонов в настоящее время рассматривается дисперсное армирование бетона. Для этого используются различные виды металлических и неметаллических волокон минерального или органического происхождения.

Базальтовые волокна отличаются от других минеральных волокон не только своими высокими физико-механическими свойствами, но и повышенной химической стойкостью, температуро-, свето- и атмосферостойкостью, но и, что немаловажно, простотой технологии производства, невысокой стоимостью и экологической безопасностью. При применении этих волокон в качестве армирующих компонентов для изготовления дисперсно-армированных композиционных материалов можно исключить ряд проблем, связанных, например, с коррозией стальных фибр в аналогичных условиях применения [1].

Однако исследованиями установлено, что все минеральные волокна, независимо от химического состава, вступают в химическое взаимодействие с растворами, имитирующими среду твердеющего бетона и портландцемента [2].

Состав и свойства среды твердения неорганических вяжущих веществ, в частности жидкой фазы, оказывают существенное влияние на прочность цементного камня и композиций на его основе.

**Анализ публикаций.** Несмотря на обширные исследования в области гидратации цементов, многие вопросы о составе и свойствах продуктов, образующихся при твердении, остаются спорными и до сих пор. Растворимость щелочных фаз портландцементного клинкера в воде исследовалась многими учеными. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что щелочные фазы гидратируются быстро. Многие фазы, содержащие  $\text{Na}_2\text{O}$ , очевидно, растворяются быстрее, так что в большинстве цементов вся  $\text{Na}_2\text{O}$  переходит в раствор раньше, чем  $\text{K}_2\text{O}$ . Можно полагать, что благодаря быстрой гидратации одна или несколько щелочных фаз могут способствовать росту прочности цементных продуктов. Для портландцементов и его разновидностей характерно то, что уже в первые часы затворения в жидкой фазе устанавливается значение рН, соответствующее величине насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или близкое к ней. Это значение мало меняется с течением времени [3].

В коррозионных процессах наряду со щелочами принимает участие  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Исследования показывают, что  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  способствует выводу кремнекислоты из раствора, восстанавливает концентрацию щелочи и создает благоприятные условия для дальнейшего перевода части кремнезема в раствор. Твердые продукты реакции накапливаются у поверхности зерен заполнителя, что несколько уменьшает скорость диффузии щелочи.

**Цель исследований.** Определение степени коррозионной стойкости базальтовых волокон в среде твердеющего портландцемента.

**Основной материал.** Таким образом, среда твердения портландцемента имеет щелочной характер. Жидкая фаза твердеющего цемента может содержать 0,1–0,5 г/л  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и 0,1–2%  $\text{R}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ) [3].

В процессе твердения портландцемента в результате реакций гидролиза и гидратации клинкерных минералов жидкая фаза обогащается гидроксидом кальция –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Поэтому изучение взаимодействия волокон с раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – основным компонентом жидкой фазы портландцемента – является необходимым условием применения минеральных волокон в дисперсно-армированных композициях. Проведенные исследования [2] показывают, что

химическое взаимодействие между раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и волокнами приводит к увеличению массы последних. Поглощение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  различными волокнами протекает более интенсивно в начальный период и более значительно для волокон бесщелочного и щелочного стекла, чем для базальтовых волокон (рис. 1).

На поверхности волокон после их выдержки в течение 100 ч при  $90^\circ\text{C}$  наблюдается появление новообразований. Однако данные изменения характерны для щелочных, бесщелочных и кварцевых волокон. Поверхность циркониевых и базальтовых волокон изменилась незначительно. Прочность при растяжении волокон всех исследуемых видов после взаимодействия с раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при  $20^\circ\text{C}$  и  $90^\circ\text{C}$  снижается.

Комплекс описанных исследований показывает, что по устойчивости в растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (остаточная прочность) волокна располагаются в последовательности: циркониевое > базальтовое > кварцевое > щелочное > бесщелочное.

При разработке композиционных материалов следует также уделить внимание стойкости применяемых волокон в насыщенном растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и в жидкой фазе, имитирующей среду твердеющего портландцемента.

Кинетику взаимодействия волокна с насыщенным раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  изучали с помощью метода определения активности гидравлических добавок; фиксируемой характеристикой являлось количество  $\text{CaO}$ , поглощенное 1 г стеклянного волокна [2].

Стекланные волокна находились в насыщенном растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в течение года. На рисунке 2 приведены кривые, характеризующие кинетику поглощения катионов кальция (в пересчете на  $\text{CaO}$ ) из насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  исследуемыми подокнами. Бесщелочное и щелочное волокна наиболее интенсивно поглощают известь в первые два–три месяца. Затем скорость их взаимодействия с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  снижается.

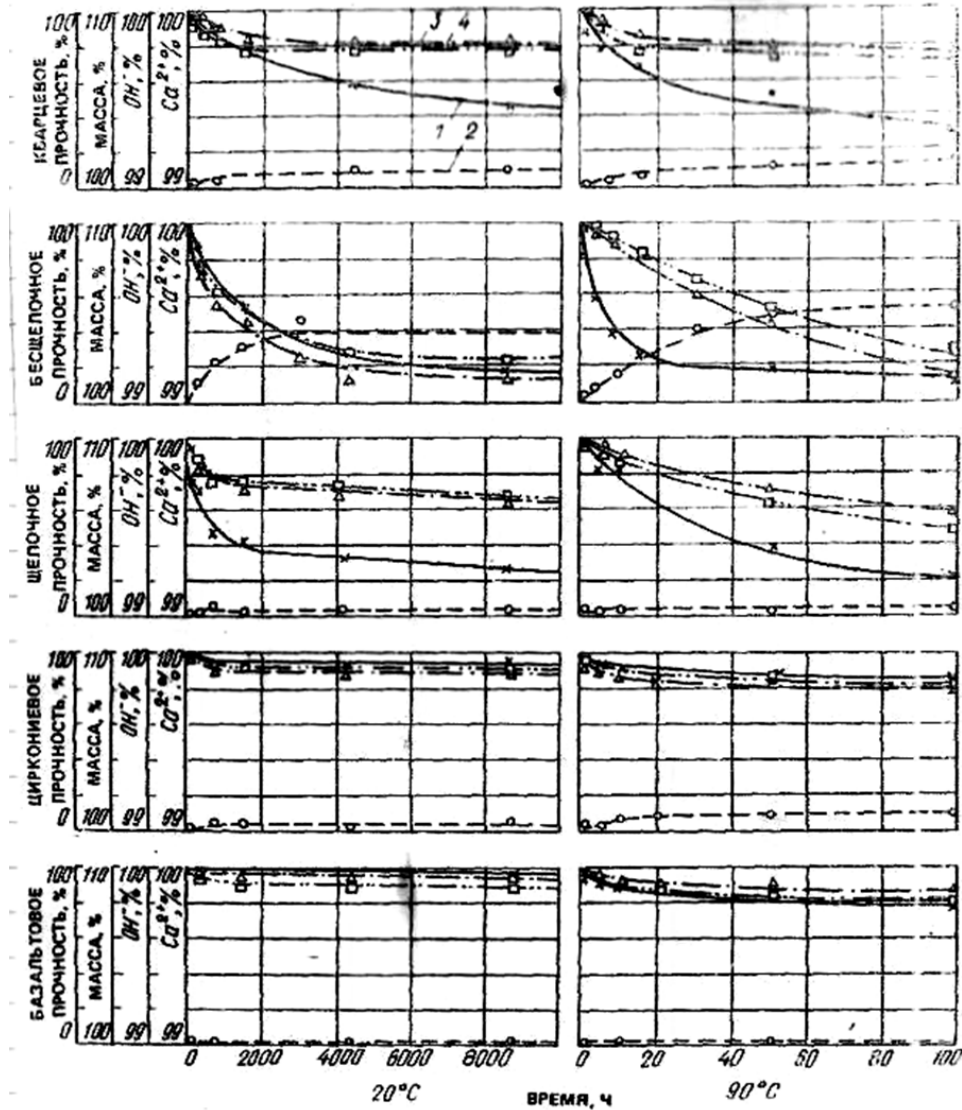


Рис.1. Зависимость характеристик системы раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – стекловолокно от времени и температуры: 1–прочность, 2–масса, 3–содержание  $\text{OH}$ , 4–содержание  $\text{Ca}^{2+}$  (за 100 % принята величина исходной характеристики) [2]

Базальтовое и циркониевое волокна поглощают незначительное количество извести в течение всего срока эксперимента. Несколько отличное поведение кварцевых волокон: к 6 мес. они поглощали  $\text{CaO}$  в незначительном количестве, а затем, к 12, интенсивность поглощения увеличилась в несколько раз.

Из рассмотренных данных видно, что по количеству извести, поглощенной из раствора за исследуемый период, стекла располагаются в последовательности: бесщелочное > щелочное > кварцевое > циркониевое > базальтовое.

Характер и степень изменения поверхности волокон в процессе их взаимодействия с гидратирующимися цементами различны и определяются как химической природой стекла, из которого изготовлено волокно, так и агрессивностью среды твердеющего цемента [3].

Поверхность базальтового волокна после действия насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  мало изменилась, а после действия жидкой фазы твердеющего портландцемента на волокнах видны небольшие точечные образования. Рентгенограммы базальтового волокна наличие кристаллических новообразований не подтверждают.

В жидкой фазе, имитирующей среду твердеющего портландцемента, кроме основного компонента насыщенного раствора гидроксида кальция присутствуют гидроксид калия и натрия.

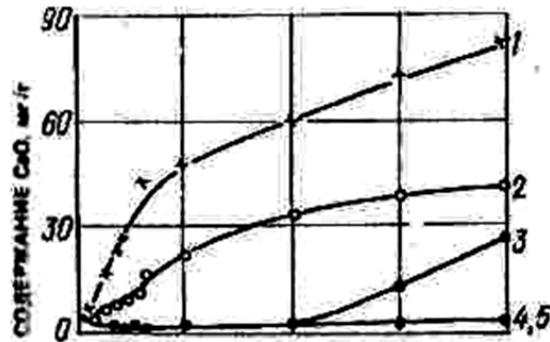


Рис. 2. Поглощение  $\text{CaO}$  стеклянными волокнами из насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ : 1 – бесщелочное, 2 – щелочное, 3 – кварцевое, 4 – базальтовое, 5 – циркониевое [2]

Анализ показує, що при взаємодії розчину  $\text{NaOH}$  з бесщелочним, цирконієвим і базальтовим волокнами вони втрачають  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ . Кількість інших компонентів практично не змінюється.

Під дією розчину  $\text{NaOH}$  волокна втрачають масу. В розчин переходить замастикувач і деякі компоненти скла. При температурі  $20^\circ\text{C}$  втрата маси становить до 3,2 % при залишковій міцності 7—70 %.

При температурі  $90^\circ\text{C}$  втрата маси становить до 8,4 %, залишкова міцність 1—65 % (рис. 3).

Процеси, що протікають в системі розчин  $\text{NaOH}$  — волокно, призводять до значущому зміні міцності волокон. По стійкості в розчині  $\text{NaOH}$  (залишкова міцність) волокна розташовані в наступній послідовності: цирконієве > базальтове > кварцеве > щелочне > бесщелочне. Поверхність волокон змінилася значущо, видно атмосферні маси продуктів взаємодії, помітаються дефекти, сформовані в результаті виводу з волокон частин компонентів, що складають структуру скляних волокон, що збігається з результатами хімічного аналізу. Найменші зміни зазнала поверхня цирконієвого волокна. В системі «портландцементний камінь – базальтове волокно» помічається виділення більш рівної і тонкої «рубашки» мелкокристаллического новоутворення вздовж волокна, порівняно з іншими досліджуваними волокнами. Для описаних вище досліджень процеси взаємодії волокон з водою і розчинами щелочей вивчалися при кімнатній температурі ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) і при  $90 \pm 1^\circ\text{C}$ . Остання близька до максимальних температур тепловологової обробки при атмосферному тиску виробів на основі неорганічних вяжущих речовин. Для дослідження скляні волокна (2 г) поміщали в термостійку колбу (500 мл), заливали 250 мл розчину, закривали трубкою з вапном і поміщали в термостат з заданою температурою. Поверхність скляних волокон приблизно в 32 рази більше поверхні колби, що контактує з щелочним розчином. Як модельні серед використовували розчини  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $\text{pH} = 12,35$ ), водні витяжки з портландцементу ( $\text{pH} = 12,6$ ).

З матеріалів, викладених в джерелі [3], видно, що процес руйнування волокна в цементному тесті відбувається в наступній послідовності:

- 1) адсорбція води і колоїдних частинок вапну на волокнах;
- 2) взаємодія води і цих частинок з поверхнею волокон, в якій активно беруть участь іони кальцію. При цьому руйнуються деякі поверхнісні сполуки, а продукти руйнування відводяться в водний розчин (десорбція) і в сформовані нові сполуки (хемосорбція);
- 3) перехід сформованого золя нових сполук в гель, укріплення сформованої коагуляційної решітки цементу і виниклих новоутворень, з яких через деякий час можуть утворитися кристаллогідрати. В результаті цих процесів, які з часом затихають, а також в результаті усадки цементного каменю при твердінні неруйнована серцевина волокна міцно закріплюється в цементному камені.

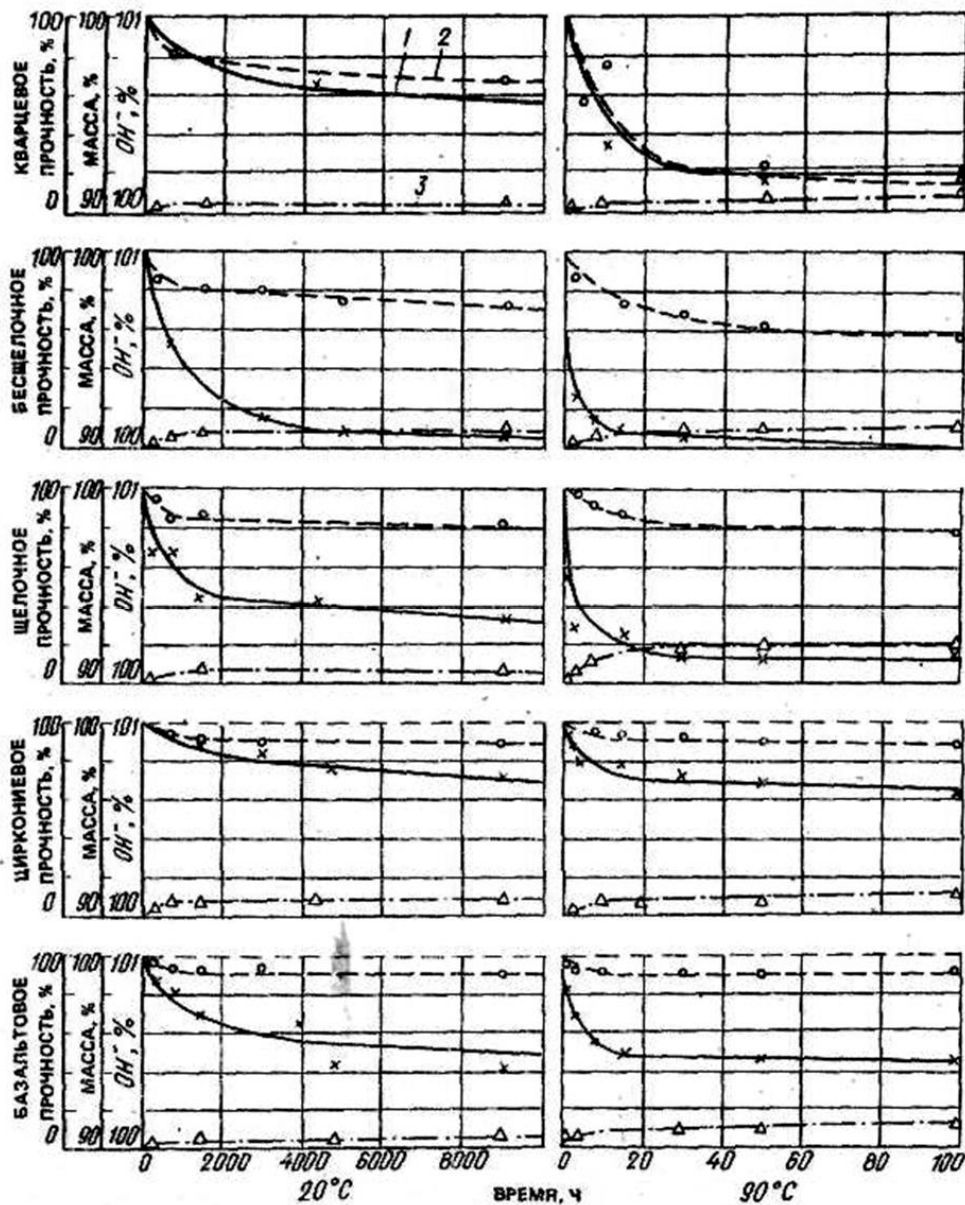


Рис. 3. Зависимость характеристик системы раствор NaOH – стекловолокно от времени и температуры: 1 – прочность, 2 – масса, 3 – содержание OH (за 100 % принята величина 4) исходной характеристики) [2]

Возможность повышения стойкости минеральных волокон в композиционных материалах на основе портландцемента за счет их кристаллизации показана в статье [4].

Следует также отметить, что результаты исследований, изложенные в диссертационной работе [5], показывают возможность регулирования стойкости базальтовых волокон к указанным средам на стадии производства. В работе установлены закономерности влияния условий формирования непрерывных волокон из базальтовых горных пород на их стойкость к воздействию кислот.

Исследования прочностных характеристик и оценки коррозионной стойкости в водной вытяжке из цементного теста штапельных базальтовых волокон рассмотрены в источнике [6]. В зависимости от диаметра и длины стойкость штапельных базальтовых волокон к воздействию щелочной среды определялась по изменению предела прочности при разрыве элементарного волокна после обработки в водной вытяжке из цементного теста. Штапельные базальтовые волокна выдерживались в водной вытяжке из портландцементного теста при температуре 20 и 65 °С в течение 7, 28, 180, 360 и 720 суток. Микроскопические исследования штапельных

базальтовых волокон, прошедших обработку щелочными растворами, не выявили дефектов их поверхности. Разрывная прочность волокон снизилась на 7–12 % в 40 - суточном возрасте хранения по сравнению с контрольными, и затем к 720 - суточному возрасту хранения предел прочности на разрыв стабилизировался, дальнейшее снижение значения предела прочности волокон не имело места. Механическая прочность и модуль упругости штапельных базальтовых волокон зависят от диаметра элементарного волокна. Модуль упругости штапельного базальтового волокна снижается по мере увеличения его диаметра.

**Выводы.** Базальтовые волокна обладают повышенной прочностью по сравнению с другими минеральными волокнами. Сравнительный анализ стойкости различных минеральных волокон в изучаемых средах показывает, что базальтовые волокна по своей стойкости уступают только циркониевым волокна.

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Цементные композиции повышенной коррозионной стойкости, армированные базальтовыми волокнами. Популярное бетоноведение, - № 4–24–2008. С. 38–40.
2. Армирование неорганических вяжущих веществ минеральными волокнами / А. А. Пашенко, В. П. Сербин, А. П. Паславская и др. Под ред. А. А. Пашенко. – М. : Стройиздат, 1988. – 200 с.
3. **Пашенко А. А., Сербин В. П.** Армирование цементного камня минеральным волокном - К: УкрНИИИТИ, 1970, 45с.
4. Стойкость дисперсной арматуры в портландцементном камне Строительные материалы, № 2, 1991. С. 19–20.
5. **Цибуля Ю. Л.** Високотемпературні фільтрувальні і композиційні матеріали на основі неперервних волокон з базальтових гірських порід. Дис. робота на здобуття наук. ступеня – Київ, 2003.
6. **Петросян С. Т.** Технология изготовления строительных изделий с использованием штапельного базальтового волокна Автореф. Дис. на стиск. уч. степ. – Тбилиси, 1988.
7. Стойкость базальтовых волокон в среде гидратирующих цементов / Ф. Н. Рабинович, В. Н. Зуева, Л. В. Макеева. Стекло и керамика, 2001. №12.– С. 12–14.
8. **Мохорт М. А.** Теплоізоляційні і конструкційні волокнисті матеріали на основі лужного алюмосилікатного звязуючого Автореф. дис. на здоб. наук. ступ. – Київ, 1997.