

УДК 691.328.43:666.193.2

DOI: 10.15372/KhUR20150505

## Влияние оксидных покрытий на коррозионную устойчивость базальтового волокна в сильнощелочной среде

В. А. РЫБИН, Н. И. БАКЛАНОВА

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: baklanova@solid.nsc.ru*

(Поступила 10.06.15)

### Аннотация

Показано, что предварительная поверхностная модификация базальтовых волокон путем нанесения оксидных покрытий повышает устойчивость волокон в щелочной среде бетонной матрицы. Установлено, что незащищенное волокно подвергается наибольшей коррозии в среде бетонной матрицы по сравнению с волокнами, покрытыми диоксидом титана или диоксидом циркония. Положительный эффект от повышения щелочестойкости волокон путем нанесения защитных покрытий сопровождается незначительным снижением прочности на сжатие фибробетона, причем прочность на сжатие уменьшается в ряду: волокно без покрытия – волокно с покрытием из диоксида титана – волокно с покрытием из диоксида циркония. Изменяя химическую природу защитного покрытия, можно влиять на степень адгезии между волокном и бетонной матрицей и, как следствие, на механические свойства фибробетона.

**Ключевые слова:** базальтовое волокно, покрытия, диоксид циркония, диоксид титана, щелочная устойчивость, фибробетон

### ВВЕДЕНИЕ

Фибробетоны относятся к новому поколению бетонов и призваны стать альтернативой традиционным видам бетона [1]. Свое название материал получил от содержащейся в нем фибры – тонких волокон естественного и искусственного происхождения. Фибробетон обладает повышенной прочностью на изгиб и ударной прочностью, что позволяет значительно снизить вес возводимых сооружений за счет уменьшения толщины перекрытий [2, 3]. Использование фибробетона может предотвратить риски, связанные с появлением и последующим расширением трещин на здании или дорожном покрытии. Так, по показателю работы разрушения фибробетон в 15–20 раз превосходит бетон вследствие замед-

ления образования и роста трещин. Фибробетон обладает также повышенной водо- и морозостойкостью, а также стойкостью к истиранию, что особенно важно при строительстве дорожных магистралей [1].

Один из наиболее перспективных видов фибры, предназначенной для армирования бетонной матрицы, – базальтовое волокно [4]. По ряду характеристик, таких как модуль упругости, разрывная прочность, термическая устойчивость, износостойкость и стойкость в агрессивных средах, оно значительно превосходит стекловолокно и металлическую фибру [5]. При этом сырьем для получения волокон служат базальты, которые широко распространены в земной коре. Благодаря доступности сырья, дешевизне и ценным функциональным характеристикам базальтового

волокна этот материал обладает хорошим потенциалом для применения во многих отраслях промышленности и строительства. Необходимо также отметить экологичность производства базальтового волокна и армированных им фибробетонов.

В настоящее время широкому использованию базальтовой фибры для армирования бетонов препятствуют два фактора. Первый связан с деградацией свойств базальтовых волокон в среде твердеющего бетона, так как медленное щелочное травление базальтового волокна ухудшает его механические характеристики [6, 7]. Вторая проблема заключается в обеспечении изотропного распределения волокна по объему бетона. Решением этих проблем может стать поверхностная модификация базальтовых волокон [8–11]. В работах [8, 9] предложено несколько типов покрытий и способов их нанесения на базальтовые волокна. Однако они основаны на использовании дорогих и влагочувствительных металлоорганических прекурсоров.

В работах [12, 13] для повышения щелочестойкости базальтовых волокон предложены покрытия на основе диоксида циркония. Показано, что плотные  $ZrO_2$ -покрытия в значительной степени замедляют травление базальтового волокна в растворе NaOH.

Цель настоящей работы – исследование влияния покрытий из диоксида титана и диоксида циркония на поведение базальтовых волокон в бетонной матрице и прочностные характеристики бетона, армированного поверхностно-модифицированными волокнами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Исходные материалы и нанесение покрытий*

Для изготовления фибробетонов использовалось базальтовое волокно марки РБ 13-2400 (НПО “Вулкан”, Россия). С использованием водно-спиртовых и водных золь гидратированных частиц  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ , приготовленных из октагидрата оксохлорида циркония  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (квалификация “х. ч.”, Россия) и тетрахлорида титана  $TiCl_4$  (“х. ч.”, Россия), на волокно золь-гель методом наносились покрытия из диоксидов циркония и титана. Концентрации

золь гидратированных частиц  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  составляли 0.1–1.0 и 0.2–0.8 М соответственно. Перед нанесением покрытия золи предварительно выдерживали в течение 3 сут. Для нанесения покрытия жгут волокон погружали в соответствующий золь, затем высушивали на воздухе и подвергали термообработке в атмосфере аргона при 550 °С в течение 20 мин.

### *Изготовление образцов фибробетона*

Для изготовления бетонов использовали сухую строительную смесь цемента и песка (ООО “Геркулес – Сибирь”, марки М200, ТУ-5745-008-49720964-2005), со средней плотностью 2100 кг/м<sup>3</sup> и максимальным размером частиц не более 2.5 мм. Водно-цементное отношение составляло 0.15. Волокно различных типов нарезалось на фибру длиной 5 мм и добавлялось небольшими порциями в приготовленную смесь воды, песка и цемента. После добавления каждой порции смесь тщательно перемешивали до однородного состояния. Отношение массы волокна к сухой массе смеси цемента и песка составляло 1 : 100. Полученную смесь помещали в кубические формы размером 2×2×2 см в несколько приемов с промежуточным уплотнением. Образцы извлекались из форм после выдержки в течение 2 сут. Процесс твердения образцов бетона в течение первого месяца протекал в условиях 100 % влажности при комнатной температуре; в последующие месяцы образцы находились в атмосфере лабораторного воздуха.

### *Методы исследования волокон и механические испытания фибробетонов*

Морфология волокон с покрытием и без него, а также морфология сечения разрушения образцов фибробетона исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, инструменты ТМ-1000 и 3400S производства Hitachi Ltd., Japan).

Испытания прочности образцов фибробетонов проводились с использованием динамометра электронного АЦДС-2004-1 (Россия). Образцы фибробетона, армированные исходными и поверхностно-модифицированными

базальтовыми волокнами и выдержанные в течение 2 лет, испытаны на прочность на сжатие. Для измерения прочности использовались 4–6 образцов одного и того же типа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Морфология поверхности сечения разрушения фибробетонов

На СЭМ-снимках сечения разрушения фибробетона, армированного базальтовым волокном, после двух лет выдержки (рис. 1) наблюдается толстый слой с неровной поверхностью. На поверхности базальтового волокна видны области отслоения и глубокие каверны, что указывает на процесс травления волокна в сильно щелочной среде твердеющего бетона ( $\text{pH} \sim 13$ ). Ранее было показано [12, 13], что этот процесс включает частич-

ное растворение алюмосиликатного остова волокна и образование коррозионного слоя, состоящего из соединений железа и кальция. Глубокие изменения морфологии, элементного и фазового состава, происходящие с базальтовым волокном в щелочной среде, приводят к потере механической прочности [11], что, в свою очередь, значительно повышает риск образования и роста трещины в фибробетоне при меньших нагрузках. Следует отметить, что основные изменения в фибробетоне протекают в первый месяц твердения, поэтому при хранении образцов в атмосфере лабораторного воздуха морфология поверхности сечения разрушения образцов, выдержанных в течение трех месяцев и двух лет, практически одинакова.

Сравнительный анализ морфологии бетонной матрицы и поверхности армирующего волокна показывает, что бетонная матрица включает значительное количество игольчатых кристаллов, которые не наблюдаются на поверхности волокна. Можно предположить, что толстый поверхностный слой представлен в основном продуктами коррозии, но нельзя исключать и гидратированные компоненты цемента. Отметим, что между базальтовым волокном и бетонной матрицей наблюдается достаточно прочное сцепление (см. рис. 1, а).

На рис. 2 показано сечение разрушения фибробетона, армированного базальтовым волокном с одно- и двухслойным  $\text{ZrO}_2$ -покрытием после двухлетней выдержки. Электронно-микроскопическое исследование морфологии базальтового волокна с  $\text{ZrO}_2$ -покрытием показало, что на его поверхности присутствуют протяженные агломераты частиц, расположенные вдоль оси волокна (“мостики”). Благодаря эффекту поверхностного натяжения, золь прекурсора, из которого наносится покрытие, частично удерживается между близко расположенными отдельными волокнами. В процессе термообработки волокон происходит переход золь – гель – ксерогель – оксидный мостик, что, в конечном итоге, и приводит к образованию в покрытии протяженных дефектов (см. рис. 2, а, б) [12]. Из данных рис. 2, а следует, что выдерживание базальтовых волокон с покрытием из диоксида циркония в среде бетонной матрицы не приводит к столь значительным изменениям мор-

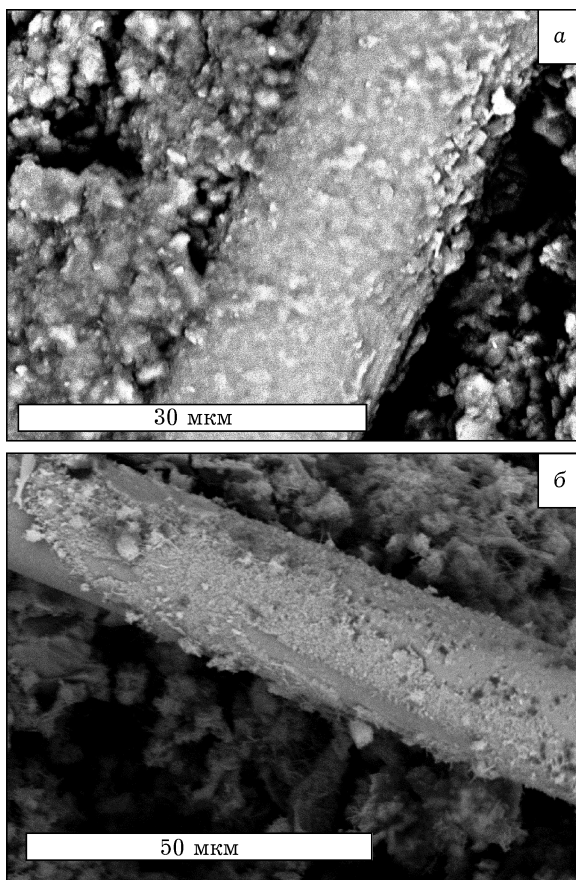


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок поверхности сечения бетона, армированного базальтовым волокном.

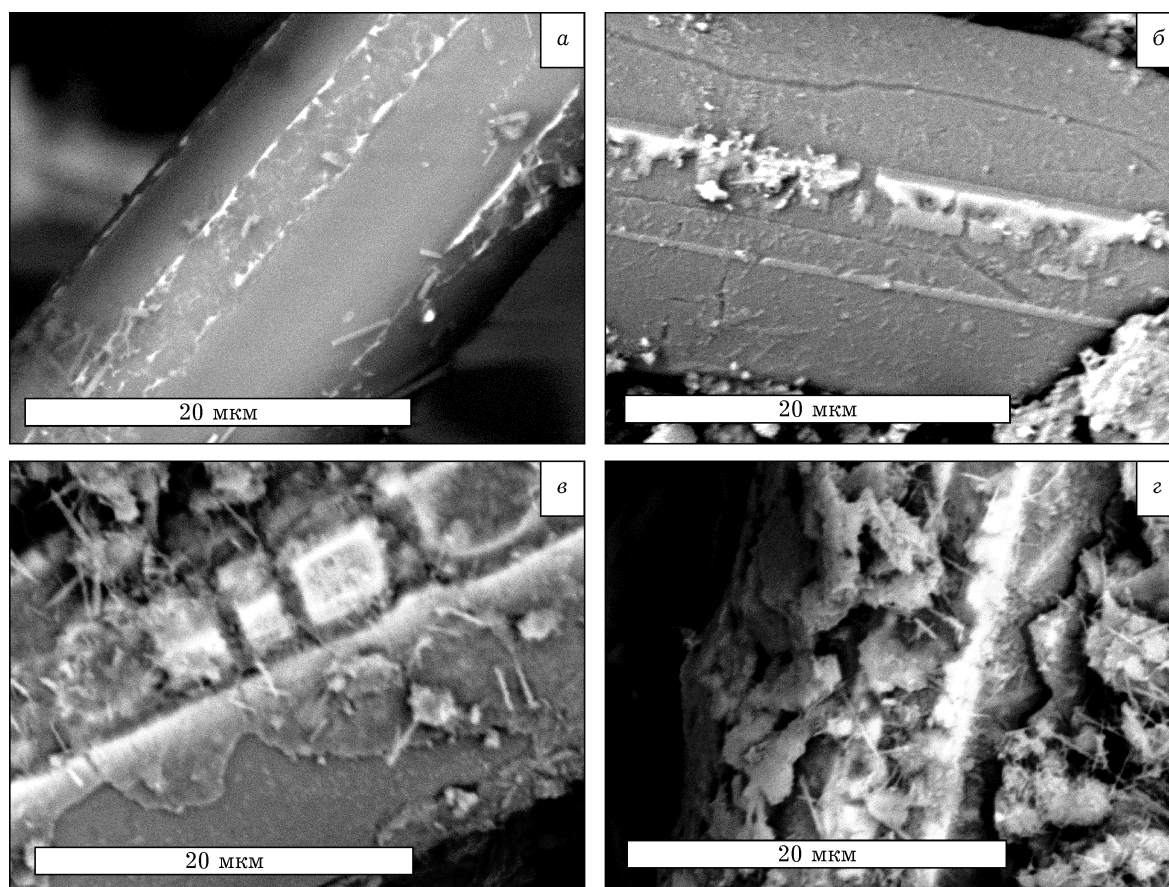


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок поверхности сечения бетона, армированного базальтовым волокном с  $ZrO_2$ -покрытием: а, б – однослойное; в, г – двухслойное.

фологии, какие наблюдались для базальтовых волокон без защитного покрытия. Покрытие сохраняет целостность, хотя на отдельных участках фиксируется отслаивание. Это особенно характерно для участков с так называемыми мостиками, ширина которых достигала 1,5–2 мкм (см. рис. 2, в). В местах отслаивания образуется ювенильная незащищенная поверхность базальтового волокна, которая может подвергаться дальнейшему щелочному травлению (см. рис. 2, а).

Из анализа электронно-микроскопических снимков также следует, что между базальтовым волокном с  $ZrO_2$ -покрытием (первый слой) и бетонной матрицей нет прочного сцепления. Можно отметить, что покрытие из диоксида циркония сохраняет целостность, относительную инертность и равномерность рельефа в щелочной среде твердеющего бетона. По-видимому, это предотвращает налипание компонентов бетонной

матрицы на волокно и обеспечивает слабую адгезию на границе “волокно с покрытием – бетонная матрица”. Нарастивание количества слоев покрытия диоксида циркония, в результате которого образуется еще больше поверхностных протяженных дефектов и растет шероховатость рельефа волокна, способствует налипанию бетонной матрицы, появлению на поверхности больших агрегатов компонентов бетонной матрицы, а также игольчатых кристаллов. В итоге связывание поверхностно-модифицированного волокна и бетонной матрицы становится еще более прочным (см. рис. 2, г).

Анализ сечения разрушения фибробетона, армированного базальтовым волокном с покрытием из диоксида титана, показывает, что на поверхности волокна имеются следы более глубокого воздействия щелочной среды твердеющего бетона, нежели в случае базальтового волокна с покрытием из диоксида цир-

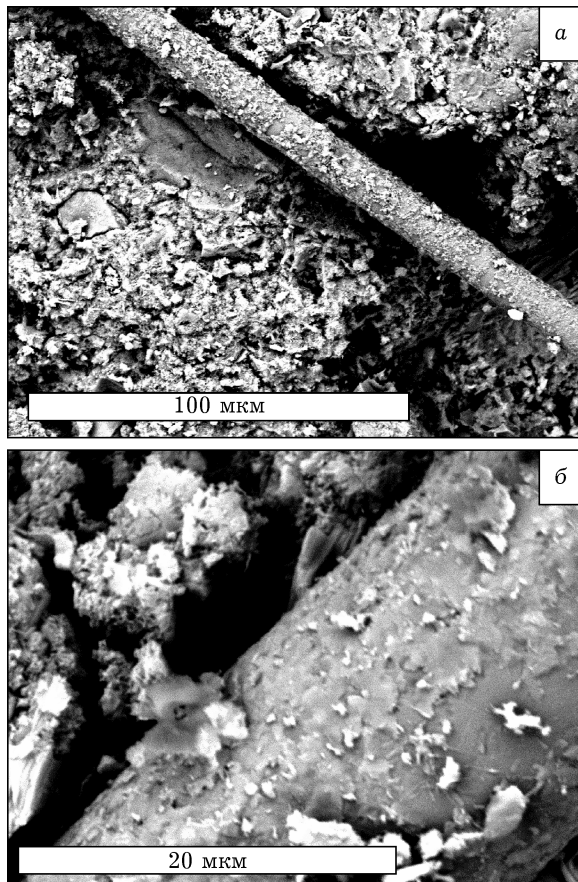


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок поверхности сечения бетона, армированного базальтовым волокном с  $\text{TiO}_2$ -покрытием (два слоя): а – общий вид деградации волокна; б – детали поверхности.

кония (рис. 3, а). Так, количество участков с отслоением коррозионного слоя больше. Можно предположить, что  $\text{TiO}_2$ -покрытие в некоторой степени защищает волокно от воздействия щелочи.

Таким образом, согласно данным электронной микроскопии, по степени коррозионной устойчивости в бетонной матрице базальтовое волокно с покрытием из диоксида титана занимает промежуточное положение между волокном без покрытия и волокном с покрытием из диоксида циркония. Эти результаты соответствуют литературным данным по щелочной устойчивости оксидов металлов [14]. Из анализа данных электронной микроскопии также следует, что между бетонной матрицей и поверхностью модифицированного диоксидом титана волокна существует заметное связывание (см. рис. 3, а, б).

### Прочность на сжатие фибробетона, армированного базальтовым волокном

На рис. 4 приведены данные по прочности на сжатие бетонов, армированных базальтовым волокном, после двухлетней выдержки. Согласно [15], прочность бетонной смеси марки М200 после двухлетней выдержки составляет примерно 40 МПа. Видно, что данные рис. 4 для образцов неармированного бетона согласуются с результатами, опубликованными в [15]. Так, прочность на сжатие неармированного бетона составила  $(39.2 \pm 3.9)$  МПа. Введение базальтового волокна сопровождается небольшим уменьшением прочности на сжатие бетона из-за увеличения числа пустот [16]. Прочность на сжатие фибробетона, армированного базальтовым волокном с однослойным покрытием из диоксида циркония, составляет  $(25.5 \pm 3.7)$  МПа и практически не изменяется с увеличением числа слоев защитного покрытия ( $(24.9 \pm 5.5)$  МПа). Снижение прочности бетона, армированного волокном с покрытиями из диоксида циркония, связано, по-видимому, с более слабым взаимодействием между волокном и цементной матрицей, что подтверждается СЭМ-снимками поверхности сечения фибробетона (см. рис. 2). Образцы, армированные базальтовым волокном с  $\text{TiO}_2$ -покрытием, характеризуются более высокой прочностью на сжатие ( $(32.8 \pm 8.2)$  МПа) по сравнению с образцами бетона, армированными волокном с  $\text{ZrO}_2$ -покрытием. По-видимому, хорошая адгезия между волокном и бетонной матрицей способствует хорошей

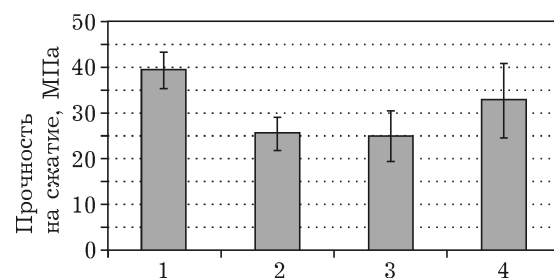


Рис. 4. Прочность на сжатие бетонных образцов, армированных базальтовым волокном (БВ) различных типов: 1 – без волокна; 2, 3 – БВ с покрытием  $\text{ZrO}_2$  (2 – один слой, 3 – два слоя); 4 – БВ с покрытием  $\text{TiO}_2$  (один слой).

передаче нагрузки и, как следствие, повышению прочности по сравнению с бетоном, армированным базальтовым волокном с  $ZrO_2$ -покрытием.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что предварительная поверхностная модификация базальтовых волокон путем нанесения оксидных покрытий повышает устойчивость волокон в щелочной среде бетонной матрицы. В ряду “волокно без покрытия – волокно с покрытием из диоксида титана – волокно с покрытием из диоксида циркония” незащищенное волокно подвергается наибольшей коррозии в среде бетонной матрицы.

Показано, что положительный эффект от повышения щелочестойкости волокон путем нанесения защитных покрытий сопровождается незначительным снижением прочности на сжатие фибробетона, причем прочность на сжатие в ряду “волокно без покрытия – волокно с покрытием из диоксида титана – волокно с покрытием из диоксида циркония” снижается. Это обусловлено уменьшением адгезии бетонной матрицы к поверхности модифицированного волокна. Установлено, что, чем выше щелочная устойчивость покрытия на волокне, тем слабее адгезия между покрытием и бетонной матрицей. Таким образом, изменяя химическую природу защитного покрытия, можно влиять на степень адгезии между волокном и бетонной матрицей и, как следствие, на механические свойства фибробетона.

Работа выполнена при финансовой поддержке мэрии г. Новосибирска (муниципальный грант № 50-13), гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (№ НШ-2938.2014.3)

и ФСРМФПНТС (грант № 3730ГУ1/2014 “Разработка защитных покрытий для повышения долговечности базальтового волокна, предназначенного для армирования бетона” 2014–2015 гг.).

Авторы выражают благодарность Н. В. Булиной и Т. М. Зима (ИХТТМ СО РАН) за помощь в проведении исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 549.4R-13. Guide to Design and Construction of Externally Bonded Fabric-Reinforced Cementitious Matrix (FRCM) Systems for Repairing and Strengthening Concrete and Masonry Structures. ACI Committee 549. 2013. 69 p.
- 2 Sinica M., Sezemana G., Mikulskisa D., Kligysa M., Česnauskas V. // Construction and Build. Mater. 2014. Vol. 50. P. 718–726.
- 3 Barhum R., Mechtcherine V. // Eng. Fract. Mech. 2012. Vol. 92. P. 56–71.
- 4 Fiorea V., Scalicia T., Di Bellab G., Valenzaa A. // Composites Part B: Eng. 2015. Vol. 74. P. 74–94.
- 5 Deák T., Czigány T. // Text. Res. J. 2009. Vol. 79. P. 645–651.
- 6 Scheffler C., Förster T., Mäder E., Heinrich G., Hempel S., Mechtcherine V. // J. Non-Cryst. Solids. 2009. Vol. 355. P. 2588–2595.
- 7 Borhan T. M. // Mater. Design. 2012. Vol. 42. P. 265–271.
- 8 Jung T. H., Subramanian R. V. // J. Mater. Res. Soc. 1994. Vol. 9. P. 1006–1013.
- 9 Cheng J., Liang W., Hu Y., Chen Q., Frischat G. H. // J. Sol-Gel Sci. Techn. 2003. Vol. 27. P. 309–313.
- 10 Wei B., Cao H., Song Sh. // Mater. Sci. Eng. A. 2010. Vol. 527. P. 4708–4715.
- 11 Wei B., Cao H., Song Sh. // Mater. Design. 2010. Vol. 31. P. 4244–4250.
- 12 Rybin V. A., Utkin A. V., Baklanova N. I. // Cement and Concrete Res. 2013. Vol. 53. P. 1–8.
- 13 Рыбин В. А., Уткин А. В., Бакланова Н. И. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. С. 636–640.
- 14 Гутников С. И., Лазорьяк Б. И., Селезнев А. Н. // Стекланные волокна: Учеб. пособие. М.: МГУ, 2010. 53 с.
- 15 Красовский П. С. Бетоны с заданными свойствами для климатических условий Дальнего Востока: Учеб. пособие в двух частях. Ч. 1: Тяжелые бетоны. Хабаровск: Изд-во ГОУ ВПО “Дальневосточный государственный университет путей сообщения”, 2007. 130 с.
- 16 Jiang C. H., McCarthy T. J., Chen D., Dong Q. Q. // Key Eng. Mater. 2010. Vol. 426–427. P. 93–96.