

На правах рукописи



Рыбин Вячеслав Андреевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
БАЗАЛЬНОГО ВОЛОКНА С ЗАЩИТНЫМИ
ЩЕЛОЧЕСТОЙКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук
Бакланова Наталья Ивановна

Официальные оппоненты: Шилова Ольга Алексеевна,
доктор химических наук, профессор,
заведующая лабораторией
неорганического синтеза ФГБУН Ордена
Трудового Красного Знамени Институт
химии силикатов им.
И.В. Гребенщикова РАН,
г. Санкт-Петербург

Сукнёв Алексей Петрович,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник ФГБУН
Института катализа им. Г. К. Борескова
СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация: Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Новосибирский
государственный архитектурно-
строительный университет (Сибстрин)»,
г. Новосибирск

Защита состоится «22» июня 2016 г. в 10⁰⁰ на заседании
диссертационного совета Д 003.044.01 при Институте химии твёрдого
тела и механохимии Сибирского отделения РАН по адресу:
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте
Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН:
<http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан « » _____ 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Шахтшнейдер
Татьяна Петровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Применение новых композиционных материалов, армированных волокнами, позволяет совершенствовать эксплуатационные характеристики сооружений гражданского и промышленного назначения в соответствии с меняющимися потребностями общества, возводить здания, имеющие сложные архитектурные формы или предназначенные для функционирования в экстремальных климатических условиях. Одним из наиболее значимых конструкционных материалов является бетон, армированный волокном, так называемый фибробетон. Для армирования бетона применяются несколько типов волокон – стальное, углеродное, полимерное, стеклянное и базальтовое волокна. Среди перечисленных волокон – базальтовое – имеет ряд характеристик, по которым оно превосходит другие типы волокон, в том числе, свой ближайший аналог - стекловолокно. Простота производства, доступность и дешевизна сырья, а также ценные функциональные характеристики базальтового волокна – все это вызывает повышенный и непреходящий интерес к базальтовому волокну и материалам на его основе.

Несмотря на более высокую химическую стойкость, превосходящую стойкость стекловолокна, базальтовое волокно, тем не менее, деградирует в сильнощелочной среде некоторых конструкционных материалов. Сложный многокомпонентный состав базальтового волокна, присутствие в составе волокна элементов, образующих нерастворимые или малорастворимые в щелочной среде соединения, аморфная структура, сложная геометрическая форма (в ровинге содержится несколько тысяч элементарных волокон с номинальным диаметром ~ 13 мкм) - все это не только усложняет исследование механизма деградации волокна в щелочной среде, но и затрудняет разработку методов предотвращения его деградации.

Актуальность данной работы обусловлена важными фундаментальными и прикладными аспектами: недостаточной изученностью механизма травления базальтового волокна, необходимостью разработки методов его защиты от воздействия щелочной среды, комплексного исследования функциональных свойств полученных материалов, а также необходимостью создания новых конструкционных материалов, удовлетворяющим потребностям современного общества.

Целью настоящей работы является исследование влияния покрытий из диоксида титана и диоксида циркония на механизм деградации базальтового волокна в разных щелочных средах.

Исходя из поставленной цели, были определены следующие задачи:

1. Разработать методики нанесения защитных ZrO_2 и TiO_2 покрытий на базальтовом волокне золь-гель методом и выявить условия (температура, среда, концентрация золь, число слоев), при которых нанесенные покрытия обладают хорошей адгезией к волокну и однородностью.

2. Разработать методики щелочного травления базальтового волокна с нанесенными покрытиями из ZrO_2 и TiO_2 в 2 М растворе NaOH и насыщенном растворе $Ca(OH)_2$, минимизирующие влияние углекислого газа на процессы травления волокна.

3. Провести комплексное физико-химическое исследование исходного базальтового волокна и волокна с нанесенными покрытиями до щелочной обработки и после травления в растворах NaOH и $Ca(OH)_2$.

4. Разработать схему травления базальтового волокна с покрытиями и без в растворах NaOH и $Ca(OH)_2$. Определить сходство и различия в поведении волокон в двух щелочных средах и установить влияние оксидных покрытий на это поведение.

5. Исследовать влияние предварительной поверхностной модификации базальтовых волокон путем нанесения оксидных покрытий на устойчивость волокон в щелочной среде цементной матрицы.

Научная новизна. При выполнении работы был получен ряд новых научных результатов.

Разработана методика нанесения защитных ZrO_2 и TiO_2 покрытий на базальтовое волокно золь-гель методом из водных и водно-спиртовых золь. Разработаны методики щелочного травления базальтового волокна с нанесенными покрытиями из ZrO_2 и TiO_2 в водных растворах NaOH и $Ca(OH)_2$. Получены данные по морфологии и элементному составу поверхности базальтового волокна в зависимости от типа нанесенного покрытия, типа щелочной среды и времени обработки. Получен массив данных по разрывной прочности волокон в зависимости от среды и времени обработки. Определены оптимальные условия нанесения каждого типа покрытий на волокно.

Предложена схема травления базальтового волокна с оксидными покрытиями в разных щелочных средах. Показано, что нанесение оксидных ZrO_2 и TiO_2 покрытий замедляет процесс травления базальтового волокна в обоих щелочных растворах, причем покрытие из ZrO_2 обеспечивает лучшую устойчивость к щелочи, чем из TiO_2 .

Практическое значение.

1. Разработана методика нанесения покрытий из TiO_2 и ZrO_2 золь-гель методом на базальтовое волокно. Установлены условия (температура, среда термообработки, концентрация золь, число слоев) нанесения покрытий из ZrO_2 и TiO_2 на волокно, при которых покрытия обладают хорошей адгезией к волокну и равномерно распределены по поверхности волокна. Методика позволяет в широких пределах модифицировать параметры покрытий. Предложенная методика может быть адаптирована к существующим технологическим схемам получения базальтового волокна различных составов или стеклянных волокон.

2. Показано, что покрытия из TiO_2 и ZrO_2 на базальтовом волокне, нанесенные с применением данной методики, повышают стойкость волокна в растворах NaOH и Ca(OH)_2 . Базальтовое волокно с повышенной щелочной стойкостью может быть использовано в качестве армирующего компонента композитов, матрица которых имеет щелочную среду. Также волокно с покрытиями из TiO_2 и ZrO_2 может быть основой текстильных материалов и изделий, эксплуатирующихся в условиях высоких значений pH.

На защиту выносятся:

- методика нанесения защитных ZrO_2 и TiO_2 покрытий на базальтовое волокно золь-гель методом, обеспечивающая получение равномерных покрытий, обладающих хорошей адгезией к волокну;
- методика щелочного травления базальтового волокна, минимизирующая влияние углекислого газа из атмосферы;
- результаты исследований коррозионной устойчивости базальтового волокна, в том числе, с нанесенными покрытиями в щелочных средах растворов гидроксидов натрия и кальция;
- схема травления базальтового волокна в растворах гидроксидов натрия и кальция.

Личный вклад соискателя. Автором были выполнены тесты волокон на термическую стабильность и механическую прочность, лично проведены эксперименты по нанесению покрытий на базальтовое волокно; проведены эксперименты по длительному щелочному травлению волокон; изготовлены и испытаны модельные образцы бетонов, обработаны экспериментальные данные с использованием соответствующего программного обеспечения. Исследования методами СЭМ, РФА и ИК-спектроскопии проведены специалистами ИХТТМ СО РАН, ОИГМ СО РАН при непосредственном участии соискателя. Подготовка материалов к публикациям проводилась совместно с соавторами.

По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе, 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в базу данных Web of Science и список ВАК, а также 12 тезисов докладов.

Апробация работы. Материалы диссертации были апробированы на 12 конференциях, а именно, на 49, 50, 51, 52 Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2011, 2012, 2013, 2014); Байкальском Материаловедческом Форуме (Улан-Удэ, 2012); V Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2013» (Звенигород, 2013); INTERFINISH-SERIA (Novosibirsk, 2014); XII International Conference on Nanostructured Materials (Russia, Moscow, 2014); «Наука. Технологии. Инновации: VIII Всероссийская научная конференция молодых ученых» (Новосибирск, 2014); 7-th International Conference on Chemistry and Chemical Education. Sviridov Readings (Minsk, 2015); Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (Томск, 2015); II Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015).

Работа была выполнена в соответствии с планом НИР ИХТТМ СО РАН и была поддержана муниципальным грантом мэрии г. Новосибирска № 50-13, грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2938.2014.3, грантом У.М.Н.И.К. № 3730ГУ1/2014 «Разработка защитных покрытий для повышения долговечности базальтового волокна, предназначенного для армирования бетона» 2014-2015 г., а также интеграционным проектом ОХНМ РАН № 5.2.1.

Объем и структура работы: Работа представлена на 143 страницах, содержит 63 рисунка, 9 таблиц и состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, включающего 112 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **Введении** обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследования, практическая значимость и выносимые на защиту положения.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассматриваются методы получения, состав, структура и свойства базальтового волокна, его поведение в щелочной среде. Рассмотрены современные подходы, используемые для предотвращения деградации волокна в сильнощелочной среде. На основе обзора литературных данных обоснована актуальность работы, ее цель и задачи.

Вторая глава описывает используемые при выполнении данной работы реагенты и материалы. В данной главе приведены методики приготовления образцов, методики травления и описаны методы, используемые для изучения образцов.

Нанесение покрытий на волокна. Для приготовления водно-спиртовых золей гидратированного диоксида циркония в качестве источника циркония использовали $ZrOCl_2 \times 8H_2O$ марки «х.ч.». Концентрация золей гидратированных частиц ZrO_2 варьировалась в диапазоне 0.1 – 1.0М. Для приготовления водных золей гидратированного TiO_2 с концентрациями 0.2 – 0.8 М рассчитанное количество тетрахлорида титана $TiCl_4$ (хч, Россия) добавляли в заполненную на 80% мерную колбу с охлажденной до 0°C дистиллированной водой. После перемешивания мерная колба с золем доводилась до метки дистиллированной водой и интенсивно перемешивалась.

Для нанесения покрытия жгут волокон погружали в соответствующий золь, извлекали из золя, после чего высушивали на воздухе и нагревали по определенному режиму до 550°C в потоке аргона. Для создания многослойных покрытий процедура «погружение – извлечение – сушка – термообработка» повторялась.

Методики травления. Для проведения ускоренного травления волокна использовался 2 М раствор NaOH, приготовленный из NaOH (чда, Реахим). Для проведения травления в условиях, моделирующих воздействие цементной матрицы на базальтовое волокно, использовался насыщенный раствор $Ca(OH)_2$. Перед приготовлением раствора CaO дополнительно отжигался при 1000°C в течение 2 часов на воздухе, затем охлаждался в эксикаторе. Концентрация насыщенного раствора $Ca(OH)_2$ составила 0.022 М. Исследуемый образец волокна разделялся на несколько частей, одна часть сохранялась в качестве контрольной, другие части образца помещались в отдельные пластиковые контейнеры, после чего проводилось заполнение контейнеров раствором щелочи. Соотношение массы образца к массе щелочного раствора составляло 1 к 100.

Для минимизации влияния CO_2 на результаты травления дистиллированную воду для приготовления раствора гидроксида кальция кипятили в течение длительного времени для удаления растворенного в ней CO_2 , после чего охлаждали в изолированном от атмосферы боксе. Далее контейнеры с волокнами помещали в герметичный бокс с CaO в качестве осушителя и хранили при комнатной температуре. Извлечение волокон проводилось при

наступлении контрольного срока травления (1 - 64 дня). Образцы волокон дважды осторожно промывали в предварительно прокипяченной дистиллированной воде, затем высушивали на воздухе до постоянной массы.

Методы исследования. Морфология волокон с покрытиями и без них до и после травления, а также морфология сечения разрушения образцов фибробетона, были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборах ТМ-1000 и 3400S, оба инструмента - Hitachi Ltd., Япония, а также на приборе 1430VP (LEO, Германия). Элементный микроанализ был проведен с помощью ЭДС-спектрометров INCA Energy 200 (Oxford Instruments Ltd, Великобритания) и Swifted-TM (Hitachi Ltd., Япония). Фазовый состав покрытий был изучен методом РФА в интервале углов 2θ : 5-90° с помощью дифрактометра D8 Advance (излучение Cu-K α , $\lambda_1=1,54056 \text{ \AA}$; $\lambda_2=1,54439 \text{ \AA}$, Bruker, Германия). Полученные рентгенограммы были индицированы с помощью программного пакета Search-Match (Oxford Cryosystems, Великобритания), с использованием базы данных PDF-2. ИК спектры были записаны на ИК Фурье спектрометре Инфралюм ФТ-801 в области 550-5000 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} . Мессбауэровские спектры были получены на спектрометре, работающем в режиме постоянных ускорений (NZ-640, Hungary) с реверсом скорости, в режиме движущегося источника излучения Co^{57} в матрице металлического родия. Спектры снимались при комнатной температуре, без наложения магнитного поля.

В третьей главе обсуждаются результаты исследования базальтового волокна после термической обработки и после нанесения покрытий из диоксида титана и диоксида циркония. Установлено, что нагревание волокна на воздухе или в вакууме при температуре 500°C не вызывает сколь-нибудь заметных изменений морфологии поверхности исходного базальтового волокна (рис. 1 а, б). Нагрев волокна на воздухе при более высоких температурах вызывает необратимые изменения в волокне. Волокно изменяет цвет. По данным СЭМ, на поверхности волокна образуется большое количество хорошо огранных кристаллов размером не более 0.25 $\mu\text{м}$ (рис. 1 в).

Нагревание волокна до температуры 800°C приводит к деградации его механической прочности и спеканию волокон друг с другом (рис. 1 г). В рентгенограммах образцов при 800°C, значительная часть пиков имеет интенсивность, сравнимую с фоном, поэтому идентификация фаз с помощью РФА затруднена.

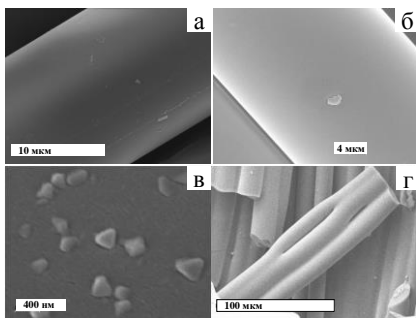


Рисунок 1. СЭМ снимки БВ после термообработки в течение 2 ч: а – на воздухе при 500°С; б – в вакууме при 500°С; в – на воздухе при 800°С; г – в вакууме при 800°С.

Установлено с помощью мессбауэровской спектроскопии, что соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} в исходном волокне составляет 51 : 49. Обработка на воздухе при 800 и 1000°С в течение различного времени показывает окисление значительной части железа. После 30 минут на воздухе при температуре 800°С в базальтовом волокне остается 24% Fe^{2+} . С увеличением времени обработки содержание Fe^{2+} уменьшается. После термообработки Fe^{3+} находится

в двух формах, что отражается на мессбауэровских спектрах в виде дублета и секстета. Появление секстета свидетельствует об изменении окружения части атомов железа и образовании новой фазы, обладающей магнитными свойствами. Таким образом, термообработка волокна при температурах выше 500 °С в кислородсодержащей атмосфере приводит к изменению морфологии волокна, фазовым превращениям и к деградации механических свойств волокна.

Свойства базальтового волокна с ZrO_2 покрытием. На рис. 2 приведены характерные СЭМ снимки для базальтового волокна с однослойным ZrO_2 покрытием, полученным из 0.1 и 0.6 М золей. Покрытие плотно прилегает к волокну и не отслаивается. Оно состоит из частиц вытянутой формы (рис. 2 б), расположенных перпендикулярно поверхности волокна.

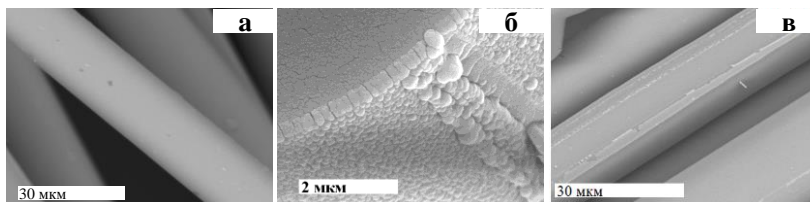


Рисунок 2. Однослойное ZrO_2 покрытие на базальтовом волокне, полученное из золей с концентрацией: а, б – 0.1М; в – 0.6 М.

Толщина однослойного покрытия составляет 300 – 400 нм. Вдоль оси волокна наблюдаются протяженные дефекты в виде «мостиков» – следов золя, задержавшегося между волокнами. При увеличении

концентрации золя количество подобных дефектов значительно возрастает. Нанесение второго слоя ZrO_2 покрытий, полученных из зольей с различными концентрациями, с целью улучшения щелочной стойкости приводит не только к увеличению толщины покрытия, но и к образованию многочисленных протяженных дефектов и увеличению числа трещин в покрытии.

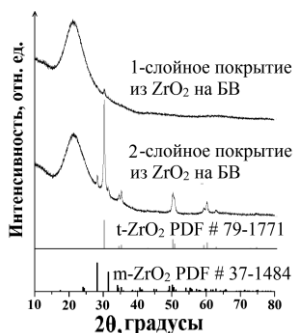


Рисунок 3. Рентгенограммы образцов базальтового волокна с покрытиями из ZrO_2 , полученными из 0.4 М золя.

На рентгенограмме базальтового волокна с однослойным ZrO_2 покрытием кроме широкого размытого пика, принадлежащего волокну, присутствует один пик малой интенсивности, положение которого соответствует положению самого интенсивного пика тетрагональной фазы ZrO_2 (рис.3). Двухслойное покрытие состоит из смеси тетрагонального и моноклинного ZrO_2 .

Анализ данных разрывной прочности показывает, что прочность базальтовых волокон после нанесения ZrO_2 покрытий уменьшается примерно на 60%. Снижение прочности может быть связано, во-первых, с процессом кристаллизации базальтового стекла и наличием на поверхности пластичного низко модульного базальтового волокна жесткого и хрупкого керамического покрытия (ZrO_2), прочно сцепленного с ним. На основе анализа полученных нами экспериментальных данных можно рассматривать однослойные ZrO_2 покрытия, полученные из зольей с концентрациями 0.4 – 0.6 М, как наиболее перспективные.

Базальтовое волокно с TiO_2 покрытием. Поверхность волокна с однослойным TiO_2 покрытием (0.02 М золя) гладкая, практически без видимых дефектов (рис. 4 а). С увеличением концентрации золя растет его вязкость, вследствие чего формируются протяженные дефекты-«мостики» (рис. 4 б).

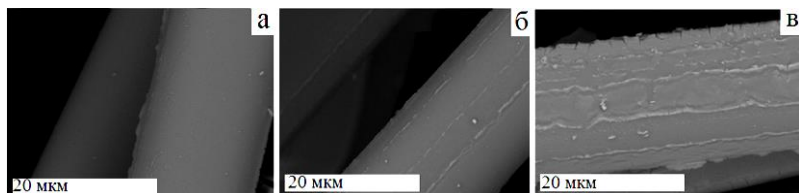


Рисунок 4. Базальтовое волокно с TiO_2 покрытием: а – однослойное покрытие из 0.02 М золя; б – однослойное покрытие из 0.8 М золя; в – двухслойное покрытие из 0.8 М золя.

Толщина TiO_2 покрытия достигает значений 400 ± 70 нм. Нанесение второго слоя TiO_2 приводит к возрастанию количества неоднородностей на поверхности (рис. 4 в). При этом наблюдаются отслоившиеся и растрескавшиеся участки покрытия, что говорит о слабой связи между вторым и первым слоем покрытия. По данным РФА, покрытие состоит из анатаза. Измерение прочности на разрыв волокон с TiO_2 покрытием (0,8 М золь) показало, что характеристическая прочность после нанесения покрытий снижается ($2,5 \pm 0,2$ ГПа vs. $4,5 \pm 0,4$ ГПа для исходного БВ). Нанесение второго слоя приводит к еще большей деградации механической прочности ($1,2 \pm 0,1$ ГПа).

В четвертой главе исследуется коррозия исходного и модифицированного базальтового волокна в растворах NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В первый месяц травления зависимость потери массы незащищенного базальтового волокна от времени описывается линейной зависимостью. Можно полагать, что происходит медленное, непрерывное растворение алюмосиликатного остова. Потерю массы базальтового волокна с ZrO_2 покрытием при травлении можно описать двумя прямыми. В течение первых 16 дней травления потеря массы в ~ 2 раза медленнее, чем у незащищенного волокна, однако в последующие две недели травление волокна с покрытием ускоряется.

По-видимому, из-за слабой связи с поверхностью формирующийся коррозионный слой после достижения определенной толщины начинает отслаиваться, открывая для доступа щелочи ювенильную поверхность базальтового волокна, и процесс образования коррозионного слоя начинается заново.

Изучение морфологии поверхности базальтового волокна, исследование элементного и фазового состава до и после взаимодействия со щелочью показало, что уже после 8-дневного пребывания в щелочи волокно подверглось значительной деградации (рис. 5).

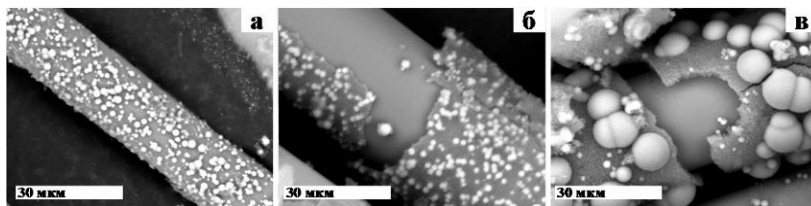


Рисунок 5. БВ без покрытия после травления в растворе NaOH : а – 8 дней; б – 16 дней; в – 32 дня; г – 64 дня.

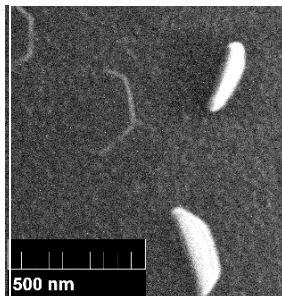


Рисунок 6. Пластинчатые частицы на БВ после травления в растворе NaOH.

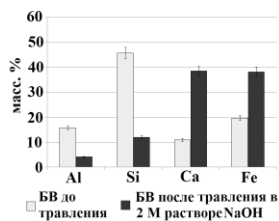


Рисунок 7. Данные ЭДС анализа поверхности БВ без покрытия до и после травления.

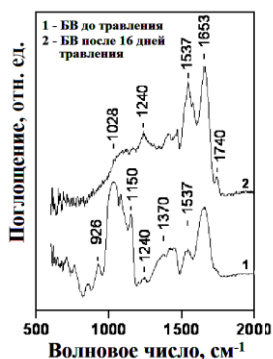


Рисунок 8. ИК спектры базальтового волокна: 1 – исходное волокно; 2 – после погружения в щелочной раствор.

С увеличением времени (16 дней и более) становится заметно, что коррозионный слой состоит из двух подслоев. Первый, прилегающий к поверхности подслоя, состоит из частиц шестиугольной пластинчатой формы, направленных перпендикулярно к поверхности базальтового волокна (рис. 6). Внешний слой состоит из сферических частиц.

Увеличение времени травления приводит к росту размеров и числа сферических частиц, их коалесценции и последующему отслоению коррозионной оболочки (32 дня) травления. Толщина коррозионной оболочки составляет 650-750 нм после 16 дней травления и увеличивается до 1.5 - 2 мкм после 64 дней травления.

Изменения элементного состава поверхности волокон в зависимости от времени погружения в раствор щелочи показали, что концентрации основных составляющих базальтового волокна – Si и Al – уменьшаются. Напротив, концентрации Fe и Ca – увеличиваются (рис. 7).

Данные ИК спектроскопии исходных волокон и волокон после погружения в щелочной раствор согласуются с данными ЭДС анализа (рис. 8). Так, уменьшение интенсивности ИК полос в области 1000-1200 см^{-1} связано с растворением алюмосиликатного остова волокна, а увеличение интенсивности полос в области 1400-1700 см^{-1} связано с образованием гидроксидов металлов на поверхности волокна.

В ИК спектре отслоившейся коррозионной оболочки присутствует очень интенсивная полоса $\sim 1450 \text{ см}^{-1}$, которая может быть связана с валентным колебанием карбонатной группы. РФА подтверждает присутствие карбоната кальция и гидрокарбоната

железа в коррозионной оболочке (рис.9).

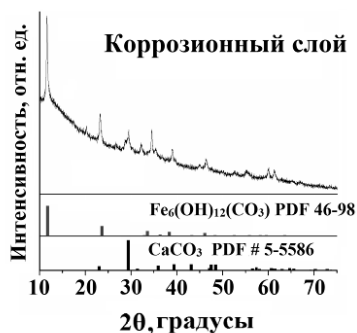


Рисунок 9. Рентгенограмма коррозионного слоя.

Коррозионная оболочка, образующаяся на исходном базальтовом волокне после погружения его в щелочной раствор NaOH, состоит из сросшихся пластинчатых гексагональных кристаллов $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$, ориентированных перпендикулярно поверхности волокна, и внешнего слоя, состоящего из глобулярных частиц карбоната кальция.

После 16-дневного пребывания исходного базальтового волокна в насыщенном $\text{Ca}(\text{OH})_2$ растворе наблюдаются редкие следы воздействия среды на волокно в виде удлиненных кристаллов и друз (рис. 10 а). Данные ЭДС анализа, полученные с различных точек тех участков поверхности базальтового волокна, на которых отсутствуют друзы, показывают, что никаких значительных изменений в элементном составе поверхности по сравнению с составом для нетравленного волокна нет (рис. 11).

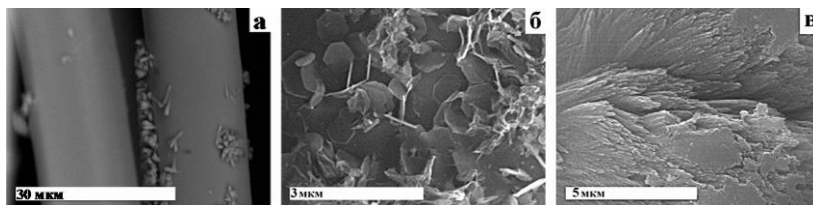


Рисунок 10. СЭМ снимок базальтового волокна после 16-дневного травления в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Длительное травление приводит к увеличению числа гексагональных пластинчатых кристаллов $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ и цветоподобных друз кристаллов CaCO_3 (рис. 10 б, в). Происхождение кальцита на поверхности можно объяснить тем, что, несмотря на предпринятые меры предосторожности, CO_2 медленно проникает в пластиковые пакеты, растворяется в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и реагирует с ним, образуя CaCO_3 . Затем CaCO_3 осаждается в виде зародышей на поверхности базальтового волокна. Восстановление

кальция в растворе происходит благодаря растворению новой порции базальтового волокна в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

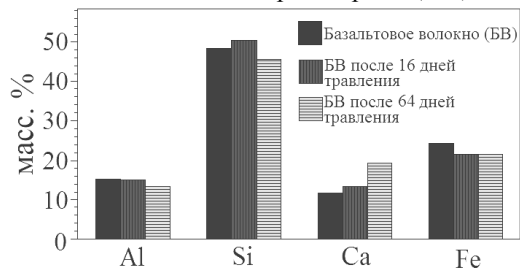


Рисунок 11. Нормализованные ЭДС данные, полученные с участков поверхности базальтового волокна без следов травления.

Таким образом, травление БВ в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ протекает медленнее, чем в растворе NaOH , из-за более низкой концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Коррозионная оболочка не препятствует проникновению щелочи к поверхности базальтового волокна, во-первых, из-за слабого связывания с поверхностью волокна и отслоения, во-вторых, из-за своей пористости.

Коррозия базальтового волокна с TiO_2 покрытиями в растворах NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Исследование поверхности базальтового волокна с TiO_2 покрытием после погружения в 2М раствор NaOH на 16 дней показало, что щелочь оказывает негативное воздействие на волокна (рис. 12 а и б). На поверхности травленого волокна с TiO_2 покрытием появляются образования $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ в виде пластинчатых гексагональных кристаллов и агрегаты CaCO_3 сферической формы, микротрещины, особенно вблизи сферических образований, и отслоение коррозионной оболочки. Толщина отслоившейся коррозионной оболочки по данным СЭМ составила 0.7 – 1 мкм.

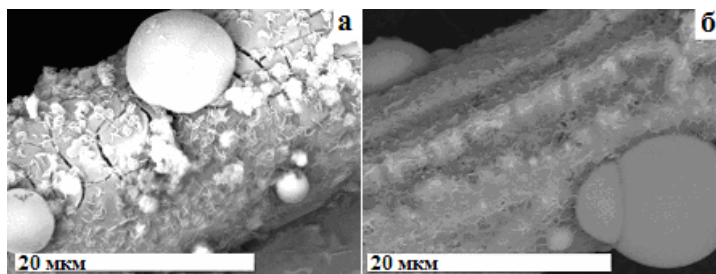


Рисунок 12. СЭМ снимки базальтовых волокон с TiO_2 покрытием после травления в 2М NaOH раствор на 16 дней (а) и 64 (б) дня.

Согласно данным ЭДС анализа, содержания Fe и Ca меньше, чем те, которые были определены для травленого волокна без покрытия, в то время как содержание Si и Al на травленном волокне с покрытием больше, по сравнению с таковыми для волокон без покрытия (рис. 13). Это означает, что травление волокна с TiO_2 покрытием в NaOH происходит в меньшей степени, чем исходного волокна в тех же условиях.

Длительное 64-дневное травление TiO_2 -БВ в растворе NaOH приводит к более глубоким изменениям морфологии (рис. 12 б). На основании СЭМ/ЭДС результатов можно сделать вывод, что базальтовое волокно с TiO_2 покрытием более устойчиво к воздействию агрессивной щелочной среды, чем волокно без покрытия. Однако положительный эффект от покрытия становится пренебрежимо мал после длительного травления TiO_2 -БВ в такой агрессивной среде.

Исследование морфологии базальтовых филаментов с TiO_2 покрытием после погружения в раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 16 дней показало, что признаки коррозии практически отсутствуют. Содержание Si и Al в поверхностной области близко к значениям для исходного волокна.

Таким образом, TiO_2 покрытие не обеспечивает необходимой защиты волокна в сильнощелочной среде такой, как 2 М раствор NaOH . Однако его защита становится более эффективной в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что довольно близко к условиям гидратированного цемента. Принимая во внимание тот факт, что твердение бетона обычно происходит в течение примерно 24 часов можно считать TiO_2 покрытие перспективным с точки зрения защиты базальтового волокна.

Коррозия базальтового волокна с ZrO_2 покрытиями в растворах NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Базальтовое волокно с ZrO_2 покрытием (0.1 М золь) демонстрирует аналогичные исходному волокну морфологические признаки травления в растворе NaOH , а именно, сначала идет образование мелких сферических частиц и гексагональных кристаллов, затем появляются следы отслоения покрытия и коррозионной оболочки. После 32 дней травления разница в морфологии поверхности между базальтовым волокном с покрытием

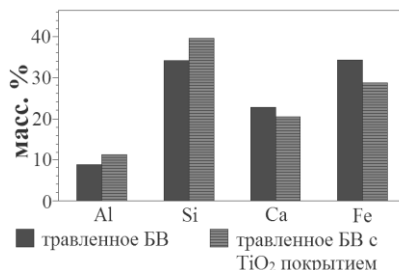


Рисунок 13. Нормализованные ЭДС данные исходного и TiO_2 -БВ после погружения в 2М NaOH раствор на 16 дней.

и без него становится слабо различимой. На основании анализа свыше 120 СЭМ снимков толщина коррозионной оболочки после 8 дней травления была определена равной 0.3 ± 0.1 мкм для исходного волокна и 0.1 ± 0.1 мкм для базальтового волокна с ZrO_2 покрытием. После 32 дней травления эти значения стали 1.0 ± 0.1 мкм и 0.4 ± 0.1 мкм, соответственно. Таким образом, можно заключить, что ZrO_2 покрытие (0.1М золь) улучшает коррозионную стойкость волокна в растворе NaOH.

С целью поиска параметров ZrO_2 покрытия, обеспечивающего максимальную защиту волокон в сильнощелочной среде, была изучена коррозионная устойчивость волокон с покрытиями, полученными из более концентрированных зольей. Анализ СЭМ изображений базальтовых волокон с ZrO_2 покрытиями, полученными из 0.4 М золья, показал, что в целом, они проявляют большую коррозионную устойчивость в 2 М растворе NaOH в первые 8-16 дней травления, чем волокна с покрытиями, полученными из более разбавленных ZrO_2 зольей, и тем более, чем волокна без покрытий (рис.14). Данные ЭДС анализа подтверждают эти выводы (рис. 15).

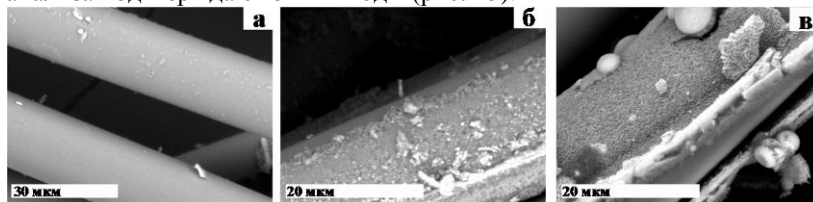


Рисунок 14. СЭМ снимки базальтового волокна с ZrO_2 покрытием (0.4 М золь) после травления в 2 М растворе NaOH: а – 8 дней; б – 16 дней; в – 64 дня.

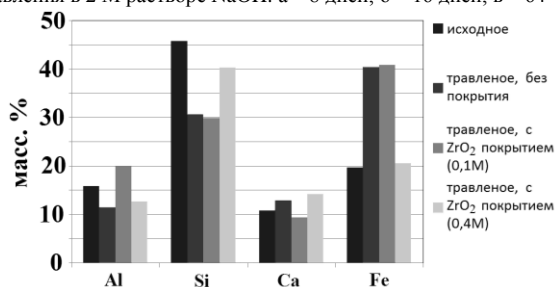


Рисунок 15. Элементный состав поверхности БВ после 8-дневного травления в растворе NaOH.

Суммируя результаты, можно отметить, что менее плотное и пористое ZrO_2 покрытие (0.1 М золь) слабо защищает волокно от щелочной атаки. Наоборот, более плотное ZrO_2 покрытие (0.4 – 0.6 М

золь) в значительной степени замедляет процессы щелочной деградации волокна. Различия элементного состава поверхностного слоя для разных типов волокон после длительной щелочной обработки (32 дня и более) практически не обнаруживается методом ЭДС (в пределах чувствительности метода, рис. 16). Это является следствием того, что коррозионный слой слабо удерживается на поверхности волокна и отслаивается, открывая доступ к ювенильной поверхности волокна.

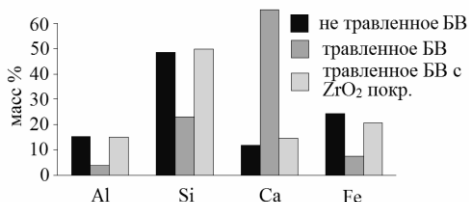


Рисунок 16.
Нормализованные ЭДС
данные для волокна с
покрытием и без него после
погружения в насыщенный
раствор Ca(OH)₂ на 64 дня.

Волокно с ZrO₂ покрытием не подвергается заметной коррозии при выдерживании волокон в растворе Ca(OH)₂ даже в течение 32 дней. Лишь после длительного травления начинают появляться характерные морфологические признаки коррозии – пластинчатые кристаллы гидрокарбоната железа. После длительного пребывания волокон в насыщенном растворе Ca(OH)₂, наблюдалось появление друз кальцита на поверхности ZrO₂ – БВ. ЭДС данные подтверждают, что ZrO₂ покрытие является очень хорошим барьером для предотвращения атаки Ca(OH)₂ (рис. 16).

Основываясь на СЭМ/ЭДС, РФА и ИК спектроскопии изучения травления базальтовых волокон в разных щелочных средах, можно предложить следующую схему травления (рис. 17). В щелочном растворе начинается взаимодействие алюмосиликатного остова со щелочью, при этом происходит разрушение – Si – O – Si – и – Al – O – Si – связей и постепенное растворение алюмосиликатного остова. С увеличением времени травления фронт реакции движется в направлении сердцевины волокна, а на поверхности формируется слой из нерастворимых соединений из аморфных и кристаллических фаз. Гидроксиды железа (более точно, гидроксид карбонаты) мало растворимы в этих условиях и образуют коррозионный слой на поверхности базальтового волокна, состоящий из гексагональных кристаллов. Со временем, коррозионный слой начинает отслаиваться в силу нескольких причин, а именно, (i) очень слабой связи с подложкой (базальтовым волокном) и (ii) напряжений, возникающих в коррозионной оболочке из-за несоответствия механических свойств базальтового (стеклоподобного) волокна и кристаллических

новообразований. Отслоение коррозионной оболочки приводит к образованию «свежей» поверхности базальтового волокна.

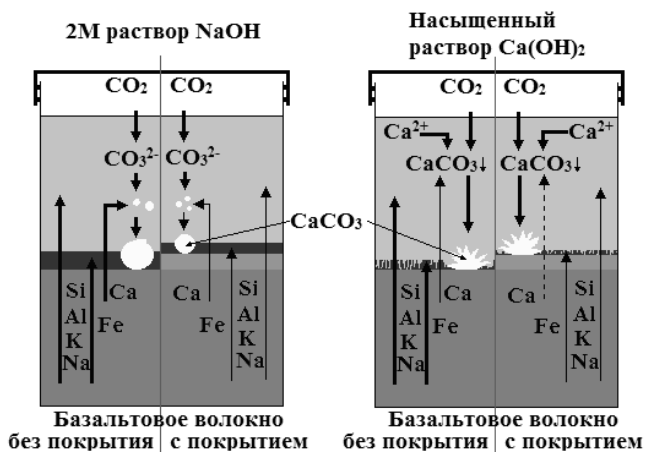


Рисунок 17. Схема травления базальтового волокна в растворе NaOH и Ca(OH)₂ и влияние на этот процесс нанесенных покрытий.

Отличительным признаком травления базальтового волокна в растворах NaOH и Ca(OH)₂ являются разные скорости травления. В NaOH растворе волокно деградирует с большей скоростью, чем в насыщенном Ca(OH)₂ растворе, что объясняется более низкой концентрацией OH⁻ ионов в насыщенном растворе Ca(OH)₂ по сравнению с NaOH раствором. Другим отличительным признаком травления базальтового волокна в NaOH и Ca(OH)₂ растворах является морфология образующихся кристаллов кальцита. Единственным источником кальция в случае травления базальтового волокна в растворе NaOH является само волокно. В этих условиях диффузия катионов кальция из волокна в раствор лимитируется процессом растворения алюмосиликатного остова. Вероятно, из-за высокой ионной силы раствора NaOH и медленной диффузии ионов кальция наружу, рост кристаллов большого размера ограничен, поэтому наблюдается образование многочисленных сферических агрегатов. Напротив, в Ca(OH)₂ растворе рост CaCO₃ контролируется проникновением атмосферного углекислого газа. Ионная сила Ca(OH)₂ раствора гораздо ниже, чем ионная сила раствора NaOH. Это способствует образованию более крупных остроконечных кристаллов кальцита на поверхности волокна.

Присутствие на поверхности TiO_2 или ZrO_2 покрытий приводит к изменению механизма деградации волокна в щелочной среде. Плотные щелочеустойчивые покрытия препятствуют массообмену между волокном и щелочным раствором, поэтому оба типа покрытий можно рассматривать как перспективные с точки зрения защиты волокна от агрессивной атаки щелочей. Однако ZrO_2 покрытие демонстрирует гораздо лучшую способность противостоять щелочному воздействию, чем TiO_2 покрытие, причем в обеих исследованных щелочных средах.

В пятой главе приведены результаты исследования влияния нанесенных покрытий из диоксида циркония и диоксида титана на изменения, происходящие с волокном в сильнощелочной среде композиционной матрицы. В качестве модельной матрицы в данной работе использовалась матрица из портландцемента.

Исследование поверхностей разрушения образцов бетонов, армированных базальтовым волокном с покрытиями и без, показало, что базальтовое волокно без покрытия в бетоне подвергается сильной коррозии. На поверхности базальтового волокна присутствуют области отслоения и глубокие каверны. Наличие покрытия из диоксида титана на волокне значительно уменьшает количество протравленных участков. Покрытие из диоксида циркония практически не подвержено травлению. Матрица из портландцемента слабо удерживается на таком покрытии (рис. 18).

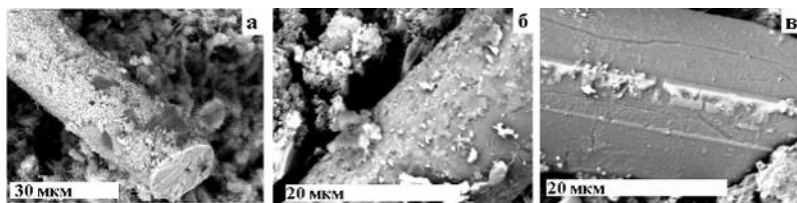


Рисунок 18. СЭМ снимки бетона, армированного базальтовым волокном: а - без покрытия; б - с TiO_2 покрытием; в- с ZrO_2 покрытием

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики нанесения защитных ZrO_2 и TiO_2 покрытий на базальтовое волокно золь-гель методом из водных и водно-спиртовых золей. Установлены условия (температура, среда, концентрация золей, число слоев) нанесения покрытий из ZrO_2 и TiO_2 на волокно, при которых нанесенные покрытия обладают хорошей адгезией к волокну, равномерно распределены по поверхности волокна и имеют малое количество макродефектов.
2. Разработаны методики щелочного травления базальтового волокна с нанесенными покрытиями из ZrO_2 и TiO_2 в водных

растворах 2 М NaOH и насыщенного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, минимизирующие влияние углекислого газа из атмосферы на процессы травления волокна, позволяющие проводить ускоренное травление и моделировать поведение волокна в условиях сильнощелочной среды композитов.

3. Проведено комплексное физико-химическое исследование исходного базальтового волокна и волокна с нанесенными покрытиями до щелочной обработки и после травления в растворах NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с помощью различных методов, включая СЭМ, ЭДС, РФА, ИК спектроскопию, мёссбауэровскую спектроскопию. На основе данных по морфологии, фазовому и элементному составу, текстуре базальтовых волокон с ZrO_2 и TiO_2 покрытиями, нанесенных в различных условиях, предложена схема травления базальтового волокна в растворах NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

4. Показано, что при травлении базальтового волокна в растворе гидроксида натрия происходит растворение алюмосиликатного каркаса и формирование слоя гексагональных пластинок $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)$. Признаки травления волокна в растворе гидроксида кальция проявляются значительно позже, чем в растворе гидроксида натрия. Присутствие следовых количеств CO_2 в обоих щелочных растворах приводит к образованию частиц карбоната кальция на поверхности волокна, который в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ формируется в виде ограниченных частиц и/или друз, а в растворе NaOH – в виде сфер. Нанесение ZrO_2 и TiO_2 покрытий замедляет процесс травления базальтового волокна в обоих щелочных растворах, причем покрытие из ZrO_2 обеспечивает лучшую устойчивость к щелочи, чем из TiO_2 .

5. Показано, 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.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Rybin, V.A. Corrosion of uncoated and oxide-coated basalt fibre in different alkaline media / V.A. Rybin, A.V. Utkin, N.I. Baklanova // Corros. Sci. – 2016. – V. 102. – P. 503–509 (IF = 4.831).
2. Rybin, V.A. Alkali resistance, microstructural and mechanical performance of zirconia-coated basalt fibers / V.A. Rybin, A.V. Utkin, N.I. Baklanova // Cem. Concr. Res. – 2013. – V. 53. – P. 1–8 (IF = 4.075).

3. Рыбин, В.А. Щелочестойчивое покрытие для базальтового волокна / В.А. Рыбин, А.В. Уткин, Н.И. Бакланова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49. – № 6. – С. 636–640 (IF = 0.638).
4. Рыбин, В.А. Влияние поверхностной модификации базальтовых волокон на свойства фибробетона / В.А. Рыбин, Н.И. Бакланова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т. 23. – №5. – С. 533–538 (IF = 0.380).

Тезисы докладов, представленных на научных конференциях:

1. Рыбин В. А., Уткин А. В. Повышение щелочестойкости базальтового волокна / Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. XLIX Междунар. науч. студ. конф. 16-20 апреля 2011 г. – Новосибирск, 2011. – С. 192.
2. Рыбин В. А., Уткин А. В. Исследование влияния поверхностной модификации базальтового волокна на щелочестойкость / Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. 50-й юбилейной Междунар. науч. студ. конф. 13-19 апреля 2012 г. – Новосибирск, 2012. – С. 186.
3. Рыбин В. А., Уткин А. В. Слияние ZrO_2 покрытия на долговечность базальтового волокна в щелочной среде / Байкальский материаловедческий форум: мат. Всеросс. науч. конф. с междунар. участием 9-13 июля 2012 г. – Улан-Удэ – оз. Байкал (с. Максимиха), 2012. – С. 145-146.
4. Рыбин В. А., Уткин А. В. Модификация поверхности базальтового волокна для повышения его щелочестойкости / Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. 51-й Междунар. науч. студ. конф. 12-18 апреля 2013 г. – Новосибирск, 2013. – С. 152.
5. Рыбин В. А. Разработка функциональных наноразмерных оксидных покрытий для базальтового волокна / V-ая всероссийская конференции по наноматериалам «НАНО 2013», 23-27 сентября 2013 г. – г. Звенигород, 2013 – С. 408.
6. Рыбин В. А. Щелочестойкие оксидные покрытия на базальтовом волокне / Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. 52-й Междунар. науч. студ. конф. 11-18 апреля 2014 г. – Новосибирск, 2014. – С. 145.
7. Rybin V. A., Baklanova N. I. Alkali resistant TiO_2 - and ZrO_2 -coated basalt fiber / INTERFINISH-SERIA 2014, Novosibirsk. – P. 51
8. Rybin V. A. Functional Thin Oxide Films on the Basalt Fiber / XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014) – July 13-18 2014/ – Moscow, Russia. – P. 381.

9. Рыбин В. А. Влияние щелочной среды на свойства базальтового волокна с барьерными оксидными покрытиями / Наука. Технологии. Инновации. часть 4: тез. докл. VIII Всеросс. науч. конф. мол. учен., 2-6 декабря 2014 г. Новосибирск. – С. 193.
10. Rybin V. A. , Baklanova N. I., Utkin A.V. Improved alkali resistance of basalt fibers with zirconia and titania coatings / 7-th International Conference on Chemistry and Chemical Education Sviridov Readings 2015. – Minsk, 7-11 April, 2015. – P. 91.
11. Рыбин В. А., Бакланова Н. И. Исследование влияния тонких оксидных пленок на механизм деградации базальтового волокна в разных щелочных средах / Сборник тезисов Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» – Томск, 2015. – 21-25 сентября. – С. 485-486.
12. Рыбин В. А., Бакланова Н. И. Механизм деградации базальтового волокна в щелочных средах / тез. докл. II Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» – Новосибирск, 2015. – 25-28 октября. – С. 138.

Благодарности

Автор работы выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Н. И. Баклановой, а также сотрудникам ИХТТМ СО РАН к.х.н. И.В. Беленькой, д.х.н. Б.Б. Боханову, В.В. Булгакову, к.ф.-м.н. Н.В. Булиной, О.Б. Винокуровой, к.х.н. Т.М. Зима, д.х.н. В.В. Зырянову, к.х.н. А.А. Матвиенко, С.А. Петрову, д.ф.-м.н. И.Ю. Просанову, к.х.н. А. В. Уткину. Автор выражает благодарность сотрудникам других институтов СО РАН: к.х.н. В.П. Бервено (ИУХМ СО РАН), к.геол.-мин.н. А. Т. Титову (ИГМ СО РАН) и д.ф.-м.н. С.В. Сухину (ИГиЛ СО РАН), за помощь в работе, а также НПО «Вулкан» (г. Оса, Пермской обл.) за предоставление базальтового волокна.