

НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 691.328.43

К. А. Сарайкина, аспирант
В. А. Голубев, кандидат технических наук, доцент
Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Г. И. Яковлев, доктор технических наук, профессор
Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПО ПОВЕРХНОСТИ АРМИРУЮЩИХ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН

Базальтовое волокно представляет перспективным материалом для дисперсного армирования цементных бетонов. Представленная в статье новая методика исследования процессов взаимодействия базальтового стекловолокна и цементных систем позволила изучить структуру и состав новообразований, появляющихся при контакте волокна и цемента. На основании полученных данных в статье представлены возможные способы обеспечения сохранности базальтового волокна в щелочной среде и повышения прочности сцепления волокна с цементным камнем, в том числе модифицированием многослойными углеродными нанотрубками.

Ключевые слова: дисперсное армирование, базальтовое волокно, цемент, щелочестойкость, углеродные нанотрубки, способы защиты.

Дисперсно-армированные бетоны в настоящее время являются одним из перспективных конструкционных композиционных материалов. Этим можно объяснить значительный интерес к дисперсному армированию бетонов, который проявляется в настоящее время как в нашей стране, так и за рубежом [1].

При выборе рационального вида дисперсного армирования для любого композиционного материала следует учитывать, что свойства и геометрические характеристики армирующих элементов должны быть такими, чтобы при достаточном их содержании для упрочнения они не становились причиной появления дефектов, ослабляющих структуру [2].

Одним из эффективных вариантов дисперсного армирования бетонов представляется использование базальтовых и стеклянных волокон, которые способны обеспечить значительное упрочнение дисперсно-армированного бетона по отношению к исходному бетону-матрице при значительном повышении трещиностойкости. Близкое по химическому составу к стеклянному волокну, базальтовое имеет перед ним ряд преимуществ. Так, базальтовое волокно – это материал, получаемый из природных минералов путем их расплава и последующего преобразования в волокно без использования химических добавок.

Обладая высокими показателями качества (табл. 1) и доступной сырьевой базой, базальтовое волокно является перспективным материалом для дисперсного армирования. К тому же базальтовое волокно является наиболее оптимальным по показателю соотношения цены и качества [3].

Однако недостаточная стойкость базальтового стекловолокна к воздействию щелочной среды [4] в большинстве случаев является препятствием для широкого применения базальтового волокна для армирования цементных бетонов.

Таблица 1. Технические характеристики базальтовых волокон

Волокно	Плотность, г/см ³	Прочность на растяжение, МПа 10 ³	Модуль упругости, МПа 10 ³	Удлинение при разрыве, %
Базальтовое	2,6	1,6–3,2	100–130	1,4–3,6
Стеклоанное	2,6	1,8–3,9	70–80	1,5–3,5

Для портландцементов 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 (в пересчете на CaO), что свидетельствует о пересыщении его растворов. Наличие этих соединений в водной среде обуславливает ее высокую щелочность, характеризуемую показателями концентрации ионов водорода pH, достигающими 12–13. Установившаяся концентрация гидроксильных ионов сохраняется на всех стадиях твердения цемента и постоянно подпитывается 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 Ca(OH)₂ и 0,1–2 % R₂O (Na₂O и K₂O) [5]. О механизме разрушения базальтовых 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 [6].

Таким образом, определяющим фактором применения базальтового волокна для армирования различных видов цементных систем является химическая стойкость данных волокон в щелочных средах.

Вопросу щелочестойкости базальтовых волокон посвящен ряд работ отечественных и зарубежных ученых. Наиболее полно химическая стойкость базальтовых волокон изучена А. Ф. Заком и М. С. Аслановой [7, 8]. При этом в исследованиях авторы использовали различные экспериментальные модели системы «цемент – стекловолокно», каждая из которых имеет свои недостатки и не дает полной картины механизма разрушения стекловолокна в цементной среде.

Нами была предложена новая методика исследования процесса выщелачивания волокна непосредственно в цементной среде с использованием образцов-вкладышей с максимально приближенными критериями подобия. При использовании этой методики становится возможным проследить за изменениями самого волокна при контакте с цементной средой, а также исследовать продукты его взаимодействия с цементом, что и является основным преимуществом применения данного способа исследования [9].

Изготовление образцов-вкладышей осуществляется на подготовительном этапе проведения эксперимента. Для этого необходимо вырезать пластинки из полиэтилена, соответствующие размерам формы. Для удобства использования пленка выбиралась из полиэтилена высокого давления толщиной 0,1 мм. Распушенный пучок волокон приклеивается на пластинку с одной стороны так, чтобы линия клея в дальнейшем не соприкасалась с цементным тестом во избежание реакции.

Для проведения исследования были использованы базальтовые волокна производства ООО «НПО «Вулкан». Подготовительный этап проведения эксперимента включает отбор проб волокон и выжигание замасливателя с поверхности волокон в муфельной печи в течение времени, за которое масса волокна перестанет изменяться. Для этого пробы были помещены в чистые фарфоровые чашки и поставлены прокаливаться в печь при температуре 305 ± 5 °С. Экспериментально установлено, что для полного удаления замасливателя с поверхности волокна достаточно 2 часов такой термической обработки.

Формование образцов-цилиндров производилось в специальных формах размерами 2×2 см при В/Ц = 0,3. В предварительно смазанную форму по центру формы устанавливается образец-вкладыш, после чего заливается цементное тесто.

С целью определения влияния содержания щелочей в различных видах цементов на процесс взаимодействия с базальтовым стекловолокном для эксперимента были использованы портландцементы двух видов (табл. 3).

Таблица 2. Используемые цементы

№ п/п	Цемент	Завод-изготовитель	Группа эффективности при пропаривании	Содержание щелочей, R_2O , %
1	ЦЕМ I 42,5 Н ГОСТ 31108-2003	ОАО «Горнозаводскцемент»	I	1,00
2	ЦЕМ I 42,5 Н ГОСТ 31108-2003	ОАО «Сухоложскцемент»	II	0,7

Твердение образцов происходило при нормальных условиях в течение 28 суток, после чего расплавленный образец раскалывали по границе раздела «цемент – вкладыш».

После взаимодействия со средой твердеющих цементов по вышеописанной методике волокна были исследованы на электронном микроскопе с целью определения состава и структуры полученных новообразований. На рис. 1, 2 представлены результаты электронно-микроскопического и анализа поверхности базальтового волокна и новообразований после непосредственного контакта с цементом.

По результатам электронно-микроскопического анализа поверхности базальтового волокна после контакта с различными цементами можно сделать вывод, что структура новообразований кубическая, короткопризматическая вне зависимости от вида цемента, и, следовательно, на процесс взаимодействия волокна с цементом количество содержащихся в нем щелочей (Na_2O , K_2O) не оказывает значительного влияния.

Результаты микроструктурного анализа подтверждаются и данными рентгеноспектрального анализа, на основании которого видно, что составы новообразований имеют незначительные отличия при взаимодействии базальтового стекловолокна с различными видами цементов (рис. 3, 4).

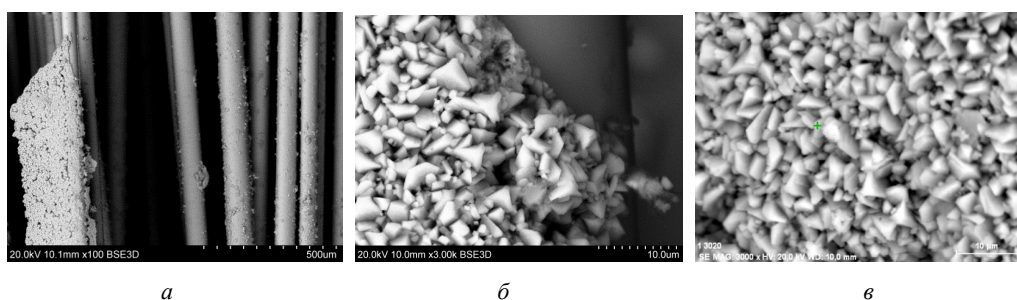


Рис. 1. Поверхность базальтового волокна после взаимодействия с цементом ОАО «Горнозаводскцемент» (1 гр.). Электронный микроскоп, увеличение: а – $\times 100$; б, в – $\times 3000$

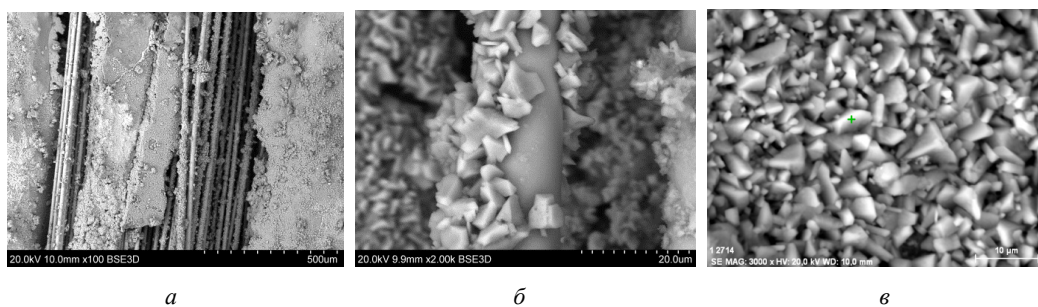


Рис. 2. Поверхность базальтового волокна после взаимодействия с цементом ОАО «Сухоложскцемент»: увеличение: а – $\times 100$; б – $\times 2000$; в – $\times 3000$

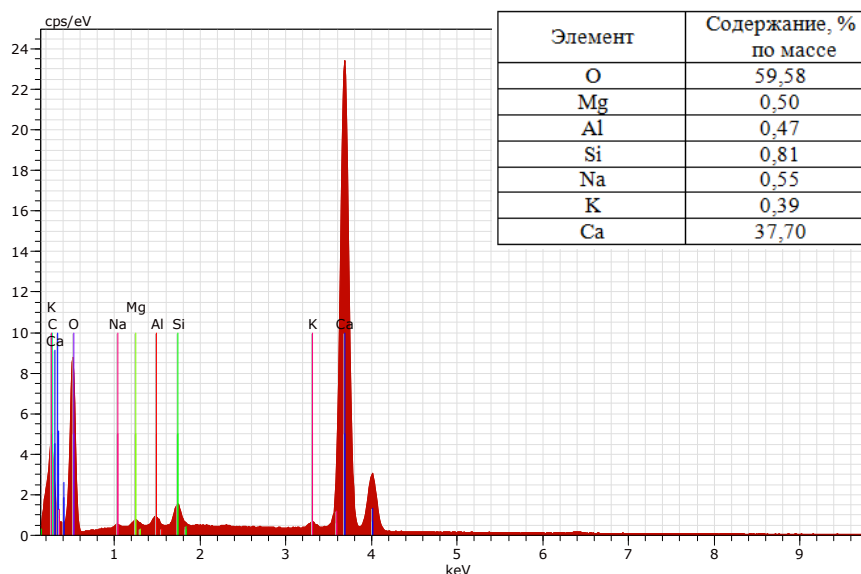


Рис. 3. Результаты рентгеноспектрального анализа новообразований на поверхности базальтового волокна после взаимодействия с цементом ОАО «Горнозаводскцемент» в течение 28 суток нормального твердения

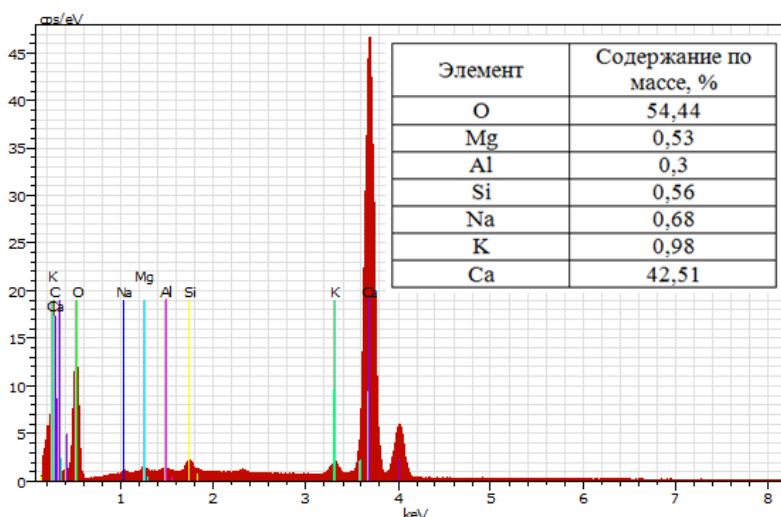


Рис. 4. Результаты рентгеноспектрального анализа новообразований на поверхности базальтового волокна после взаимодействия с цементом ОАО «Сухоложскцемент» (2 гр.) в течение 28 суток нормального твердения

Необходимо отметить, что структура новообразований микрокристаллическая массивная. При этом и химический, и фазовый состав новообразований соответствуют гидросиликатам, гидроалюминатам и гидроферритам кальция, возникающим при твердении портландцемента [10–11].

Однако габитус кристаллитов новообразований резко отличается от обычного портландцемента. Все они кубические или короткопризматические (рис. 5, б), тогда как в отсутствие базальтового волокна эти же минералы имеют пластинчатую или длиннопризматическую, часто игольчатую форму, что представлено на рис. 5, а.

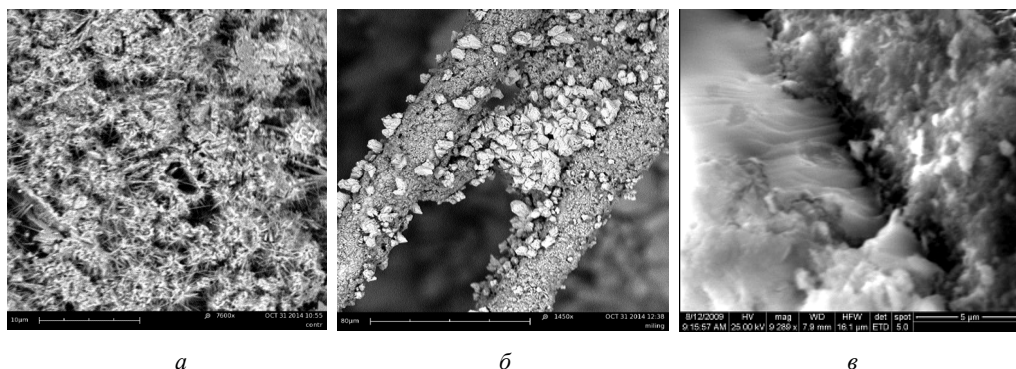


Рис. 5. Структура новообразований гидратированного портландцемента: *а* – в отсутствие базальтового волокна; *б* – армированного базальтовым волокном; *в* – структурирование цементного камня по поверхности твердой фазы углеродными нанотрубками

Объяснение такого резкого изменения формы кристаллитов, по-видимому, состоит в том, что продукты выщелачивания базальтового стекловолокна содержат примесные количества переходных и редкоземельных элементов. Эти элементы являются инициаторами образования центров кристаллизации. При этом форма возникающего кристаллика зависит от числа валентных электронов на внешней орбитали. При большом количестве валентных электронов (4–7) образуются компактные кристаллики. Они имеют более высокую механическую прочность, чем длиннопризматические, которые образуются при небольшом числе валентных электронов (1–3).

Как видно из электронно-микроскопических снимков, представленных на рис. 2, 3, на границе раздела сред вокруг волокна возникает оболочка, состоящая из продуктов взаимодействия. При этом волокно легко отделяется от оболочки, следовательно, адгезия этой оболочки к волокну ниже, чем к цементному камню, вследствие чего базальтовое волокно как армирующий компонент, повышающий трещиностойкость, работать не может. Таким образом, для применения данного вида армирования необходимо обеспечить сохранность базальтового волокна в щелочной среде и повышение прочности сцепления волокна с цементным камнем.

Сохранность поверхности базальтового волокна может осуществляться различными способами [12–14]. Приведенные способы весьма трудоемки и сложны в исполнении, их применение, несомненно, повлечет за собой снижение технологичности производства базальтового волокна. Таким образом, вопрос создания эффективного способа защиты базальтового волокна до сих пор остается открытым.

Существует возможность достижения совместной работу цементного камня и армирующего базальтового волокна путем введения в состав фибробетонной смеси углеродных нанотрубок. Введение дисперсии углеродных нанотрубок приводит к структурированию цементной матрицы в плотных бетонах с образованием плотной бездефектной оболочки по поверхности твердых фаз (включая частицы цемента, наполнителей и заполнителя), обеспечивающей лучшее сцепление с их поверхностью. Анализ микроstructures цементных бетонов, модифицированных

углеродными нанотрубками, при больших увеличениях показал, что в контактной зоне цементной матрицы без модифицирующих углеродных нанотрубок наблюдаются малосвязанные кристаллы гидросиликатов кальция, а контактная зона имеет дефекты структуры. Структурирование цементной матрицы после введения дисперсии углеродных нанотрубок приводит к формированию плотной оболочки толщиной от 1 до 5 мкм с морфологией кристаллогидратов, ориентированных вертикально к поверхности твердой фазы (рис. 5, в) [15]. Таким образом, введение дисперсии углеродных нанотрубок может быть одним из перспективных способов повышения химической стойкости дисперсных кремнийсодержащих упрочнителей в фибробетонах.

Библиографические ссылки

1. Рабинович Ф. Н. Композиты на основе дисперсно-армированных бетонов. Вопросы теории и проектирования, технология, конструкции : монография. – М. : Издательство АСВ, 2004. – 560 с.
2. Минько Н. И., Морозова И. И., Павленко Т. Л. Стекловолокно для армирования цементных изделий // Стекло и керамика. – 1998. – № 7. – С. 3–7.
3. Румянцев А. С. Стеклофібротехнології [Электронный ресурс] // Оборудование и материалы для производства стеклофибробетона. – М., 2007. – URL: <http://www.sftechno.ru/neg>.
4. Bin Wei, Hailin Cao, Shenhua Song. Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment // Materials and Design. – 2010. – № 31. – P. 4244–4250.
5. Пащенко А. А., Сербин В. П. Армирование цементного камня минеральным волокном. – Киев : УкрНИИНТИ, 1970. – 45 с.
6. Гутников С. И. Влияние оксида алюминия на основные свойства базальтовых стекол и волокон на их основе : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2009.
7. Асланова М. С. М. : Химия, 1979. – 256 с.
8. Зак А. Ф. Физико-химические свойства стеклянного волокна. – М. : Ростехиздат, 1962. – 224 с.
9. Баталин Б. С., Сарайкина К. А. Заявка на патент «Способ исследования процесса взаимодействия стекловолокна с твердеющим бетоном» № 2014 108 434 от 14.03.2014 г.
10. Баталин Б. С., Сарайкина К. А. Исследование процесса взаимодействия стекловолокна с цементным камнем // Стекло и керамика. – 2014. – № 8.

11. Сарайкина К. А., Семкова Е. Н., Голубев В. А. Щелочестойкость базальтового волокна и способы ее повышения // Вестник ПНИПУ. Строительство и архитектура. – 2012. – № 1. – С. 185–192.

12. 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.

13. 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.

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

15. Grigory Yakovlev, Grigory Pervushin, Irina Maeva, Jadyga Keriene, Igor Pudov, Arina Shaybadullina, Alexander Buryanov, Alexander Korzhenko, Sergey Senkov. Modification of Construction Materials with Multi-Walled Carbon Nanotubes. 11th International Conference on Modern Building Materials, Structures and Techniques, MBMST 2013 // Procedia Engineering 57 (2013). – P. 407–413.

K. A. Saraykina, Post-graduate, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

V. A. Golubev, PhD in Engineering, Associate Professor, Perm National Research Polytechnic University

G. I. Yakovlev, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

Structuring the cement stone on the surface of reinforcing basalt fibers

Basalt fiber is a promising material for particulate reinforcement of cement concrete. A new method of investigating the processes of interaction of basalt glass and cement systems is presented in the article. It has allowed to study the structure and chemical composition of tumors. Based on the findings in the article possible ways are presented to ensure the safety of basalt fiber in an alkaline environment, and methods of increase the adhesion of fiber in cement stone, including the modification by multi-walled carbon nanotubes.

Keywords: particulate reinforcement, basalt fiber, cement, alkali-resistance, carbon nanotubes, methods of protection.

Получено: 17.11.14

УДК 621.3:504

Н. Ф. Хафизова, кандидат экономических наук

Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

Н. Н. Торжкова, советник юстиции 3-го класса, помощник судьи Арбитражного суда Удмуртской Республики

А. Ф. Гизатуллина, студентка

Е. К. Зорина, студентка

А. С. Мичкова, студентка

А. С. Платова, студентка

Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

АНАЛИЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФТОРОПЛАСТА-4 В ИЗДЕЛИЯХ БЫТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

В статье представлены результаты анализа использования полимерных материалов. Приведены результаты опроса потребителей бытовой электроники г. Ижевска. Проведен анализ торговых марок бытовой электроники, реализуемой торговыми предприятиями.

Ключевые слова: фторполимеры, тефлон, бытовая электроника.

Современную бытовую электронику невозможно представить без изделий, при изготовлении которых используются композиционные материалы. При изготовлении бытовых приборов и электротехники (переносные обогревательные приборы, пластины утюгов, электрогриль, прибор для изготовления попкорна, кофейники, машины для выпечки хлеба и др.) широко применяется материал тефлон.

Тефлон – это вещество, похожее на пластмассу, относящееся к классу фторполимеров. Фторполимеры, включая базовое соединение, политетрафторэтилен (ПТФЭ) – класс полимеров, в которых часть или все атомы водорода замещены на фтор [1]. Эти материалы являются антропогенными – созданными человеком, не имеющими природных аналогов.

Фторполимеры относятся к высокотехнологичным продуктам и выпускаются в странах с развитой промышленностью, в том числе и в России [2, 3]. В настоящее время производятся традиционные фторполимеры, называемые фторопластами, и специализированные: плавкие фторполимеры, фторкаучуки, латексы, эластомеры, термопластические фторопласты. Широко применяемым является фторопласт-4 (–)н. Зарубежные аналоги фторопласта-4 – Teflon, Fluon G 163, Algoflon F, Nastoflon TF 1702 и др. [4].

Применение тефлона в различных областях определяется необычными свойствами этого фторполимера: химическая стойкость, нерастворимость во всех известных растворителях; высокая гидрофоб-