

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твёрдого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук**

на правах рукописи

Рыбин Вячеслав Андреевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА
С ЗАЩИТНЫМИ ЩЕЛОЧЕСТОЙКИМИ ПОКРЫТИЯМИ**

02.00.21 – Химия твердого тела

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н. Бакланова Наталья Ивановна

Новосибирск – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ	14
1.1 Базальтовое волокно	14
1.1.1 Производство базальтового волокна	14
1.1.2 Состав, структура и некоторые функциональные характеристики базальтового волокна	18
1.1.3 Химические свойства базальтового волокна	21
1.1.3.1 Окисление	21
1.1.3.2 Кристаллизация	23
1.2 Деградация базальтового волокна в щелочной среде	24
1.2.1 Деградация стекла в щелочной среде	24
1.2.2 Деградация базальтового волокна в щелочной среде	28
1.3 Методы предотвращения деградации базальтового волокна	31
1.3.1 Изменение состава матрицы	31
1.3.2 Изменение состава волокна	33
1.3.3 Нанесение защитных покрытий	33
1.3.3.1 Покрытия из диоксида циркония	34
1.3.3.2 Покрытия из диоксида титана	38
1.3.3.3 Покрытия других составов	43
1.4 Применение базальтового волокна	44
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	47
2.1 Исходные материалы и реагенты	47
2.2 Приготовление золь и нанесение покрытий	48
2.3 Методики травления	50
2.4 Изготовление образцов фибробетона	52
2.5 Физико-химические методы исследования базальтового волокна	53

2.6 Механические испытания волокон	55
ГЛАВА 3. СВОЙСТВА БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА С ОКСИДНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ	59
3.1 Влияние термообработки на свойства исходного базальтового волокна	59
3.2 Базальтовое волокно с покрытиями из диоксида циркония	70
3.2.1. Морфология покрытий из диоксида циркония на волокне	70
3.2.2 Морфология покрытий из диоксида циркония на кварцевой пластинке	74
3.2.3 Фазовый состав покрытий	77
3.2.4 Механическая прочность базальтового волокна с покрытиями из диоксида циркония	78
3.3 Базальтовое волокно с покрытиями из диоксида титана	79
3.3.1 Морфология покрытий из диоксида титана	79
3.3.2 Фазовый состав покрытий	81
3.3.3 Механическая прочность волокна базальтового волокна с покрытиями из диоксида титана	83
3.4 Базальтовое волокно с покрытиями из смешанных оксидов циркония и титана	83
ГЛАВА 4. ДЕГРАДАЦИЯ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ	87
4.1 Кинетика коррозии базальтового волокна	87
4.2 Коррозия исходного базальтового волокна в щелочных растворах	89
4.2.1 Коррозия в 2 М растворе NaOH	89
4.2.2 Коррозия в насыщенном растворе Ca(OH) ₂	95
4.3 Коррозия базальтового волокна с покрытиями из диоксида титана в щелочных растворах	99
4.3.1 Коррозия в 2 М растворе NaOH	99
4.3.2 Коррозия в насыщенном растворе Ca(OH) ₂	102
4.4 Коррозия базальтового волокна с покрытиями из диоксида циркония в	

щелочных растворах	105
4.4.1 Коррозия в 2 М растворе NaOH	105
4.4.2 Коррозия в насыщенном растворе Ca(OH) ₂	113
4.5 Разрывная прочность базальтового волокна после травления	116
4.6 Схема травления базальтового волокна	117
ГЛАВА 5. ФИБРОБЕТОННЫЕ КОМПОЗИТЫ	122
5.1 Исследование поверхности разрушения бетонов, армированных базальтовым волокном	122
5.2 Исследование поверхности разрушения бетонов, армированных базальтовым волокном с покрытиями	125
ВЫВОДЫ	129
БЛАГОДАРНОСТИ	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	132

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

БВ – базальтовое волокно

Р-р – раствор

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ИК – инфракрасная спектроскопия

КР – спектроскопия комбинационного рассеяния

РФА – рентгенофазовый анализ

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ГОСТ 50049-92 – Стекловолокно. Термины и определения.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Развитие современного города невозможно без постоянного обновления поддерживающей его инфраструктуры, что вызывает высокую потребность в применении новых конструкционных решений и самых современных строительных материалов. Применение новых строительных и конструкционных материалов позволяет совершенствовать эксплуатационные характеристики сооружений гражданского и промышленного назначения в соответствии с меняющимися потребностями общества и возводить здания, имеющие сложные архитектурные формы или предназначенные для функционирования в экстремальных климатических условиях. Применение новых материалов позволяет также снизить риски, связанные с разрушениями стратегически значимых сооружений, таких как мосты, плотины, хранилища химических и радиоактивных отходов [1].

Таким образом, разработка новых и усовершенствование старых строительных материалов являются приоритетной задачей в современном мире. Одним из наиболее значимых конструкционных материалов является бетон, армированный волокном, также называемый фибробетон. Первые исследовательские работы по использованию волокон в качестве армирующего элемента бетонов появились в 60-70 годы прошлого века. К настоящему моменту число научных статей по данной тематике исчисляется десятками тысяч. Все возрастающий интерес обусловлен не только значительным прикладным аспектом, но и серьезными фундаментальными задачами, которые необходимо решить, прежде чем новые строительные и конструкционные материалы станут реальностью.

Для армирования бетона применяются несколько типов волокон – стальное, углеродное, полимерное, стеклянное и базальтовое волокна. Среди перечисленных волокон – базальтовое – имеет ряд характеристик, таких как разрывная прочность, модуль упругости, температурный диапазон эксплуатации,

по которым оно превосходит другие типы волокон, в том числе, свой ближайший аналог - стекловолокно. Не менее важным является и тот факт, что сырьем для получения волокна служат повсеместно распространенные в земной коре горные породы – базальты, что делает фактически не ограниченной сырьевую базу для его производства. 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, в том числе, к фибробетону [2], [3].

Несмотря на более высокую химическую стойкость, превосходящую стойкость стекловолокна, базальтовое волокно, тем не менее, деградирует в сильнощелочной среде, которую могут создавать некоторые конструкционные матрицы, в том числе, бетон. Следует отметить, что сложный многокомпонентный состав базальтового волокна значительно усложняет процесс исследования механизма его деградации. Наличие в составе этого волокна элементов, образующих нерастворимые или малорастворимые в щелочной среде гидроксиды, требует значительной корректировки изученных моделей травления стекла. Дополнительное осложнение при изучении механизма вызывает, во-первых, то обстоятельство, что часть методов для изучения процессов, протекающих в кристаллических телах, не вполне применима к аморфным телам, таким как базальтовое стекло. Во-вторых, сложная геометрическая форма волокна (в ровинге содержится несколько тысяч элементарных волокон с номинальным диаметром ~ 13 мкм) затрудняет не только изучение механизма травления, но и разработку методов предотвращения процессов деградации. Перечисленные трудности привели к тому, что процессы травления базальтового волокна изучены в меньшей степени, чем процессы травления обычного стекла [4], [5], [6], [7].

Одним из подходов повышения коррозионной устойчивости базальтового волокна является защита волокна щелочестойкими покрытиями. Конкурентным

преимуществом этого метода является высокий уровень защиты, так как вещество, повышающее щелочестойкость, сконцентрировано непосредственно на поверхности волокон, т.е. на границе между твердым телом и щелочной средой. Стабилизация границы «волокно – матрица» путем нанесения защитных покрытий является более эффективным решением по сравнению, например, с модификацией состава матрицы конструкционного материала или состава самого базальтового волокна.

Таким образом, 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 модифицированных волокон, 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. Для реализации цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработать методики нанесения защитных ZrO_2 и TiO_2 покрытий на базальтовом волокне золь-гель методом и установить условия (температура, среда, концентрация золь, число слоев), при которых нанесенные покрытия обладают хорошей адгезией к волокну, равномерно распределены по поверхности волокна и имеют малое количество макродефектов.
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 с помощью различных методов. На основе полученного массива данных предложить 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.

4. Исследовать влияние оксидных покрытий на устойчивость базальтовых волокон в щелочной среде на примере композитов с бетонной матрицей.

Поставленные задачи тесно связаны с важнейшими направлениями химии твердого тела, а именно, с разработкой методов синтеза твердофазных соединений и материалов, в том числе, в виде тонких покрытий, изучением влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также внешних воздействий, в данном случае, щелочной среды на физико-химические свойства на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов. Исследование щелочной коррозии базальтового волокна тесно связано с тем разделом химии твердого тела, который изучает структуру и свойства поверхности и границ раздела фаз.

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

Разработана методика нанесения защитных ZrO₂ и TiO₂ покрытий на базальтовое волокно золь-гель методом из водных и водно-спиртовых зольей. Разработаны методики щелочного травления базальтового волокна с нанесенными покрытиями из ZrO₂ и TiO₂ 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 типа нанесенного покрытия, типа щелочной среды и времени обработки. Определены оптимальные условия нанесения каждого типа покрытий на волокно.

Предложен механизм травления базальтового волокна с нанесенными покрытиями в двух щелочных средах, в 2 М растворе гидроксида натрия и насыщенном растворе гидроксида кальция.

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 нанесенные покрытия обладают хорошей адгезией к волокну и равномерно распределены по поверхности волокна. Методика позволяет в широких пределах модифицировать параметры нанесенных покрытия, а также изменять характеристики базальтового волокна. Предложенная методика может быть адаптирована к существующим технологическим схемам получения базальтового волокна различных составов или стеклянных волокон.

2. Разработаны методики травления в двух щелочных средах, 2 М растворе NaOH и насыщенном растворе Ca(OH)_2 . Показано, что использование раствора NaOH значительно ускоряет процесс травления волокна и может быть использовано для быстрого тестирования щелочной стойкости волокна с покрытием.

3. Показано, что покрытия из TiO_2 и ZrO_2 на базальтовом волокне, нанесенные с применением данной методики, повышают стойкость волокна в 2 М растворе NaOH и насыщенном растворе 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 повышенного pH окружающей среды.

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. Автор лично выполнил анализ литературных данных. Экспериментальные исследования по получению пленкообразующих зольей ZrO_2 и TiO_2 проведены лично автором или при его непосредственном участии. Автором были выполнены тесты волокон на термическую стабильность; формирование покрытий на базальтовом волокне; приготовление образцов для измерения разрывной прочности модифицированных волокон; проведение длительного щелочного травления исходных и модифицированных волокон в щелочных средах; изготовление модельных образцов бетонов, обработка экспериментальных данных с использованием соответствующего программного обеспечения. Эксперименты по измерению прочности волокна на разрыв и фибробетонных образцов на сжатие выполнены при непосредственном участии автора или лично им. Исследования методами СЭМ, РФА, и ИК спектроскопии проведены специалистами ИХТТМ СО РАН, ИГМ СО РАН при непосредственном участии соискателя. Подготовка материалов к публикациям проводилась совместно с соавторами.

Результаты работы были опубликованы в следующих рецензируемых журналах, входящих в базу данных Web of Science и список ВАК:

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. Щелочеустойчивое 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).

Апробация работы. Материалы диссертации были апробированы на 12 Всероссийских и Международных конференциях, а именно, на 49, 50, 51, 52 Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2011, 2012, 2013, 2014); Байкальском Материаловедческом Форуме (Улан-Удэ – оз. Байкал (с. Максимиха), 2012); V Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2013» (г. Звенигород, 2013); INTERFINISH-SERIA (Russia, 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 Института химии твердого тела и механохимии СО РАН и аспирантским планом, 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Базальтовое волокно

Существует два основных типа базальтового волокна - штапельное и непрерывное. Период активного изучения штапельного волокна и развития его производства начался в 30-е годы двадцатого века [8]. Штапельное волокно имеет длину от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров и диаметр от десятых микрометра до десятков микрометров. Так как основной областью приложения штапельного волокна является изготовление звуко- и теплоизолирующих материалов, механическая прочность на разрыв не является для него критичным параметром. Непрерывное базальтовое волокно было разработано в Московском НИИ стекла и пластика в 50-х годах двадцатого века. Длина данного типа базальтового волокна может достигать десятков километров. Это волокно отличается более стабильными параметрами, в том числе, и прочностью на разрыв по сравнению со штапельным волокном [8]. Однако следует учитывать тот факт, что непостоянство химического состава базальта из разных месторождений может приводить к некоторым различиям в термической и химической стабильности волокна и варьированию его механических и физических свойств [9].

1.1.1 Производство базальтового волокна

Сырьем для получения базальтового волокна являются базальты. Они составляют примерно треть изверженных пород, образующих земную кору. Базальты представляют собой мелкозернистые эффузивные породы вулканического происхождения. Широкое распространение базальтовых пород обеспечивает доступность и дешевизну сырья для производства волокна. Основу базальтов составляют минералы: основной плагиоклаз (лабрадор

$(K_{0,1}Na_{0,54}Ca_{0,36}(Si,Al)_4O_8)$, битовнит $(K_{0,1}Na_{0,72}Ca_{0,18}(Si,Al)_4O_8)$, авгит $[(Ca(Mg,Fe(II)))(Al,Fe(III),Ti)\{(Si,Al)_2O_6\}]$, оливин $[(Mg,Fe)_2\{SiO_4\}]$, а также не полностью кристаллизованная стеклообразная фаза [9]. Главными породообразующими оксидами являются SiO_2 (43-58% (масс.)), Al_2O_3 (11-20%), CaO (7-13%), $FeO + Fe_2O_3$ (8-16%) и MgO (4-12%). Кроме того, в состав базальта входят Na_2O , K_2O и TiO_2 (до 4%) [10]. Качественный и количественный состав базальтов может меняться от одного месторождения к другому.

Существует несколько способов получения базальтового волокна [1], [4], [8], [10], [11]. Все они включают следующие основные стадии: предварительная подготовка базальтового сырья; плавление базальта; вытягивание волокон; поверхностная обработка волокна. На первой стадии базальт измельчают с помощью дробилок до размеров зерен, не превышающих 50 мм. Плавление базальта осуществляют при температурах выше $1300^{\circ}C$. Так как горная порода представляет собой гетерогенную систему, состоящую из аморфной и нескольких кристаллических фаз, то плавление горной породы происходит в некотором температурном интервале.

Способы получения штапельного волокна были разработаны еще в 30 – 40-х годах двадцатого века. Они были основаны на раздуве струи стекломассы потоком сжатого воздуха или пара высокого давления [4], [8], [10], [11], [12]. Другим подходом для получения волокна является сверхскоростной многовалковый центробежный метод. Распыление расплава осуществляется на валковых высокоскоростных (до нескольких тысяч оборотов в минуту) центрифугах [4]. Для получения очень тонкого штапельного волокна применяется способ раздува первичных стеклянных волокон потоком раскаленных газов, так же называемый дуплекс-процессом. В этом методе первоначально вытягивают достаточно толстые волокна (диаметром в несколько сотен микрон). Эта технологическая стадия является строго контролируемой. Для формирования первичных волокон применяются Pt-Rh-Pd фильерные питатели. Затем полученные волокна раздувают в высокотемпературном газовом потоке до

получения микро-, ультра-, и супертонких волокон. На этом этапе технологический процесс, как правило, не подвергается жесткому контролю [8]. Одним из немногих регламентируемых параметров штапельного волокна является процент массы неволокнистых включений к общей массе штапельного волокна. Выход штапельного базальтового волокна из исходного продукта достаточно высок и составляет 80-85%.

В отличие от приведенных выше методов получения штапельного волокна, методы получения непрерывного базальтового волокна требуют высокой стабильности и постоянства параметров процесса, поэтому для получения непрерывного базальтового волокна используют специальные фильерные питатели, изготовленные из металлов платиновой группы [8]. Для производства непрерывного базальтового волокна базальт измельчают до зерен с размером менее 50 мм. Затем сырье в виде промытых базальтовых зерен, загружается в плавильную печь (А), где происходит его плавление (рисунок 1.1). На следующей стадии расплав базальта поступает в зону гомогенизации (Б), где проходят стадии осветления и дегазации. В некоторых конструкциях печей эта зона отделена от зоны, где происходит первоначальное плавление, также обычно это зона имеет более высокую температуру для ускорения процессов гомогенизации расплава. Гомогенизация является важной составляющей процесса, так как не успевшие раствориться зародыши кристаллических фаз значительно ухудшают характеристики волокна, а крупные зародыши способны даже остановить процесс вытягивания волокна через фильеры путем блокирования отверстий. Далее расплавленный базальт (В) поступает по фидеру (Г). подается в платиновый или платиново-родиевый сосуд, через фильерные отверстия (Д) которого происходит вытягивание волокон (рисунок 1.1.).

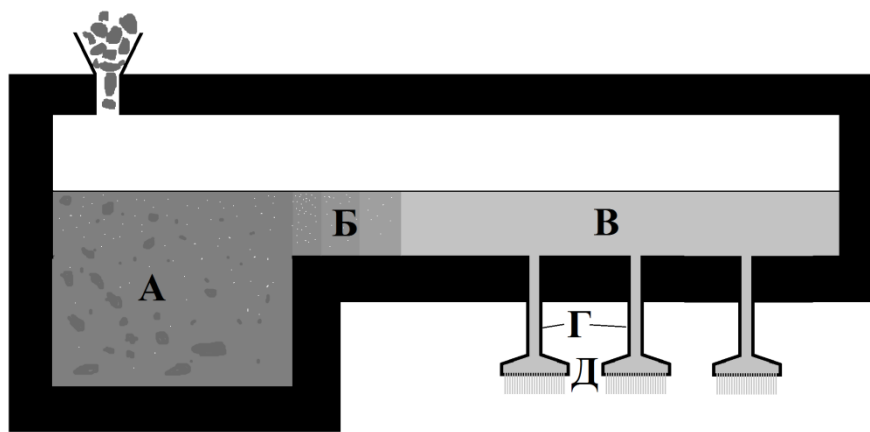


Рисунок 1.1. Схема получения непрерывного базальтового волокна.

Последняя стадия получения волокна – обработка поверхности. Она включает нанесение на поверхность волокна специальных веществ, называемых замасливателями, или аппретами, необходимых для предотвращения спутывания волокон, а также для их дальнейшей текстильной обработки. Как правило, в состав замасливателя входят минеральные масла – продукты переработки нефти, полисилоксаны и некоторые другие вещества [10]. После прохождения пучка волокон через устройство для нанесения замасливателя, волокна стягиваются в жгут и наматываются на катушку для последующего использования. Получившийся жгут базальтовых волокон называется базальтовым ровингом. Как уже указывалось выше, длина филамента в базальтовом ровинге может достигать десятков километров. Диаметр отдельного филамента в пучке может варьироваться, но для большинства марок БВ диаметр составляет 10-20 мкм. Более толстые волокна имеют меньшую гибкость по сравнению с тонкими волокнами (гибкость – это минимальный радиус изгиба волокна, при котором не происходит его разрушение) [13].

1.1.2 Состав, структура и некоторые функциональные характеристики базальтового волокна

Особенностью базальтового волокна, отличающей его от других типов неорганических волокон, является сложность и вариантность состава. Химический состав БВ представлен оксидами различной природы: кислотными (SiO_2); амфотерными (Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3), основными (FeO , MgO , CaO , Na_2O и K_2O). Основываясь на данных состава базальтового волокна, его можно характеризовать как многокомпонентное, алюмосиликатное и железосодержащее волокно с низким содержанием щелочных металлов. Состав базальтового волокна определяется составом исходной базальтовой породы (см. раздел 1.1.1), который может меняться не только от одного месторождения к другому, но и в пределах одного и того же месторождения. Следствием вариантности состава породы является то, что состав волокна может быть неоднородным по длине нити [8], [11]. Из-за окисления железа Fe^{2+} до Fe^{3+} при термообработке ($300\text{ }^\circ\text{C}$ и выше) в кислородной атмосфере базальтовое волокно теряет однородность своего состава по диаметру [14]. При $800\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе на поверхности базальтового волокна образуются шпинельная фаза $(\text{Mg,Fe})_3\text{O}_4$, которая сопровождается перераспределением элементов Na, K, Ca и Mg по диаметру волокна [15], [16], [17]. При более высокой температуре начинают кристаллизоваться фазы плагиоклаза, авгита, анортита и пр. (см раздел 1.1.1).

Согласно литературным данным, исходное непрерывное волокно имеет гладкую и ровную поверхность, без крупных дефектов (рис 1.2) [18].

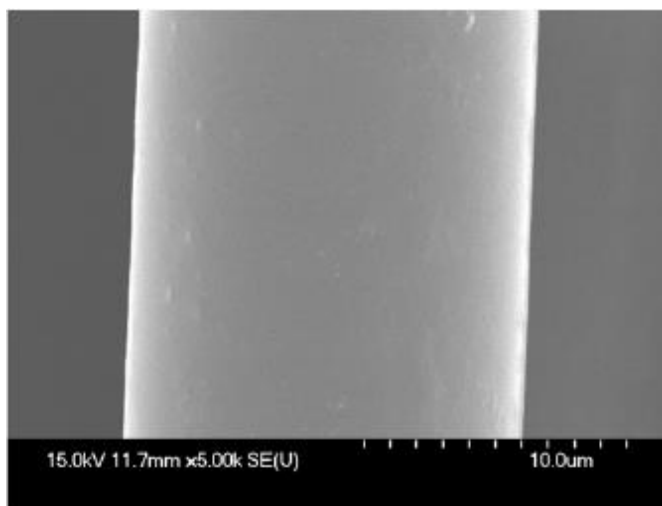


Рисунок 1.2. Морфология поверхности базальтового волокна [18].

В таблице 1 приведены сравнительные характеристики различных типов промышленно выпускаемых волокон по данным [19]. Как видно из таблицы 1.1 базальтовое волокно имеет низкую плотность, высокую прочность на растяжение, сравнимую с таковой для углеродных волокон. Базальтовое волокно обладает более высокой термической и химической устойчивостью к агрессивным кислотным и щелочным средам, чем его ближайший аналог - стекловолокно. Для БВ характерен широкий температурный диапазон применения и негорючесть. Следует отметить, что с повышением температуры механическая прочность на разрыв базальтовых и стеклянных волокон падает, в отличие, например, от углеродного волокна [20]. Это связано с аморфной природой базальтового волокна и присутствием двух форм железа в составе базальтового волокна. При повышении температуры начинаются процессы кристаллизации, сопровождаемые диффузией Fe^{2+} к поверхности волокна и его дальнейшим окислением до Fe^{3+} . Результатом этих процессов является формирование концентраторов напряжений на поверхности волокон, соизмеримых с размерами опасных микродефектов и микротрещин, что приводит к снижению прочности волокна на разрыв.

Таблица 1. Свойства различных типов волокон [19]

Параметр	Базальто- вое	Е-стеклян- ное	S-стеклян- ное	Арамид- ное	Углерод- ное
Диапазон диаметров для которого приведены данные, мкм	7-22	2-20	5-20	10-15	6-9
Плотность, 10^3 кг/м^3	2.65	2.60	2.49	1.44	1.80
Прочность на разрыв, МПа	4150-4800	3450	4830	3620	5100
Модуль упругости, ГПа	100-110	76	97	41.4	241
Удлинение, %	3.30	4.76	5.15	3.60-4.00	2.11
Рабочая температура, °С	от -260 до +700	от -60 до +380	от -60 до +450	от -196 до +177	от -240 до +750
Рабочая температура при кратковременной эксплуатации, °С	+750	+550	+600	+250	+1650
Температура вытягивания (формирования) нитей, °С	от +1050 до +1460	от +730 до +1000	от +850 до +100	от +427 до +482	+3500

Базальтовое волокно после вытягивания представляет аморфный полимер, в основе которого лежит алюмосиликатный остов. Каждый атом кремния или алюминия связан с четырьмя атомами кислорода и имеет тетраэдрическую координацию (рисунок 1.3 и 1.4) [21].

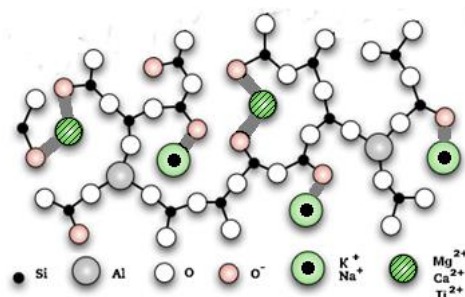


Рисунок 1.3. Алюмосиликатный остов в разрезе (четвертая валентная связь для атомов кремния и алюминия не указана). Химические связи кремний (алюминий) – кислород обозначены черными линиями

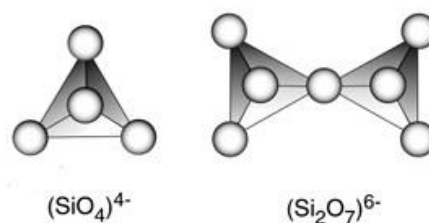


Рисунок 1.4 Тетраэдрическая координация кремния [21].

Так как положительный заряд на алюминии на единицу меньше, чем на атоме кремния, то для компенсации заряда рядом с атомом алюминия должен находиться однозарядный или двухзарядный катион (как правило, они соединены через кислород). Таким образом, однозарядные катионы натрия и калия представляют собой обрывы цепи в алюмосиликатном остове, а двухзарядные катионы магния и кальция – нет.

Из-за большого размера иона Fe^{2+} ($0,076 \pm 0,002$ нм [22]), стеклообразующая роль для этого катиона менее вероятна и более характерна роль модификатора. Ион Fe^{3+} ($0,062 \pm 0,003$ нм [22]) играет стеклообразующую роль, его присутствие замедляет процесс кристаллизации, увеличивает температуру размягчения и кислотную стойкость волокна [8]. Кроме того, железо может присутствовать в волокне в виде небольших окристаллизованных областей FeO , Fe_2O_3 , MgFe_2O_4 , Fe_3O_4 . Формирование этих областей возможно при слишком медленном охлаждении волокна при его вытягивании из расплава или при длительной эксплуатации волокна при температуре, при которой подвижность катионов железа становится достаточной для кристаллизации [17]. Окисление Fe^{2+} кислородом является дополнительным фактором формирования подобных кристаллических областей.

1.1.3 Химические свойства базальтового волокна

1.1.3.1 Окисление

При температурах выше 300°C присутствующее в составе базальтового волокна железо Fe^{2+} в кислородсодержащей атмосфере начинает окисляться до

состояния Fe^{3+} . Скорость и полнота этого процесса, в свою очередь, в значительной степени зависят от содержания кислорода в атмосфере, в которой осуществляется эксплуатация волокна, состава волокна и режима термической обработки [11], [14], [15], [16], [17]. Как было отмечено Гаршевым и соавторами [14], в температурном диапазоне от 300-500°C увеличение массы волокна из-за окисления железа маскируется потерей связанной воды, лишь после 500°C отмечается заметное увеличение массы из-за окисления. Повышенное содержание CaO и MgO в волокне увеличивало скорость его окисления. Длительный отжиг (24 часа) при температуре 600°C не приводит к формированию кристаллических фаз, но длительный нагрев при более высоких температурах (700-800°C) приводит к формированию фазы железно-магниевого шпинели $(\text{Mg,Fe})_3\text{O}_4$ [15]. При температурах выше 900°C начинают кристаллизоваться остальные фазы, характерные для кристаллического базальта, авгит $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$, анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и прочие минералы, более подробный перечень которых приведен в разделе 1.1.1. Важно отметить, что интенсивное окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} ускоряет процесс кристаллизации БВ при повышенных температурах. В работах [14], [15], [16] показано, что при окислении железа идет перераспределение катионов натрия, калия, кальция и магния по радиусу волокна при неизменном соотношении содержания каркасообразующих элементов. Перераспределение катионов компенсирует изменения, связанные с увеличением заряда на катионах железа в ходе их окисления, а также изменения, вызванные диффузией железа к поверхности волокна [17].

В работе Бурхард и соавторов [23] более подробно рассмотрены процессы, происходящие на поверхности базальтового волокна и связанные с его окислением. Ключевую роль в этом процессе играет химическая адсорбция воды в виде гидроксил-ионов OH^- на поверхности алюмосиликатов. На свежееобразованной поверхности базальтового волокна (например, сразу после вытягивания) существуют оборванные связи силикатного остова. Адсорбция воды из воздуха позволяет скомпенсировать разорванные связи, построив их до Si

– О – Н. При нагревании волокна адсорбированный из воздуха кислород вступает в реакцию с двумя близко расположенными OH^- группами и восстанавливается до воды, активируя тем самым кислород из гидроксильных групп, расположенных на поверхности волокна. Активный кислород далее окисляет Fe^{2+} до Fe^{3+} .

1.1.3.2 Кристаллизация

В работе Гаршева и соавторов [14] исследовалось поведение базальтового волокна при термообработке на воздухе. Было показано, что присутствие двухвалентного железа в структуре волокна делает его неустойчивым к окислению при температурах выше 300°C . При температурной обработке происходит разрушение структуры стекла, сопровождаемое кристаллизацией пироксеновых и ферритных фаз. В последующей работе данного коллектива авторов [15] было показано, что при окислении железа осуществляется перераспределение концентраций Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и Na^+ , а именно, в процессе термообработки на воздухе концентрация катионов кальция на поверхности растет, одновременно происходит значительное понижение концентрации натрия. При длительном отжиге при температуре 700°C и выше начинается рост кристаллических фаз на поверхности базальтовых волокон.

Данные ДТА, приведенные в литературных источниках, показывают, что в зависимости от химического состава, при температурах $615\text{-}650^\circ\text{C}$ начинаются процессы кристаллизации БВ, которые достигают максимальной скорости при $850\text{-}900^\circ\text{C}$ [24]. Температура размягчения (температура, при которой вязкость становится равной 1000 Пуаз) базальтового волокна составляет $675\text{-}705^\circ\text{C}$.

Таким образом, аморфное состояние базальтового волокна не является наиболее стабильным состоянием при термообработке. Эффекты, связанные с кристаллизацией волокна, начинают наблюдаться при температурах выше 300°C [24], [25].

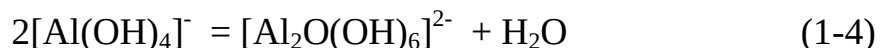
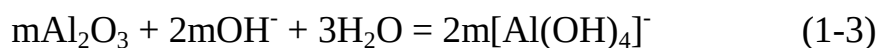
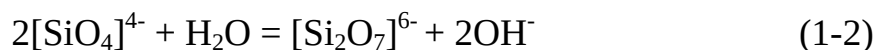
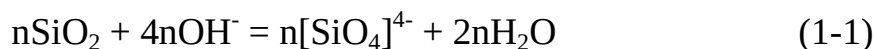
1.2 Деградация базальтового волокна в щелочной среде

1.2.1 Деградация стекла в щелочной среде

Прежде чем анализировать механизм деградации базальтового волокна в щелочной среде, рассмотрим имеющиеся в литературе сведения о воздействии щелочной среды на стекло – ближайший аналог базальтового волокна. Согласно данным обзора [26], щелочной гидролиз стекла может включать несколько стадий, а именно, постепенное растворение каркаса через гелеобразное состояние или ускоренное растворение каркаса, минуя гелеобразное состояние; ионный обмен, который происходит между твердой фазой и раствором; образование поверхностных пленок защитной или пассивирующей природы (например, для некоторых природных стекол, имеющих сложный состав). Условия растворения, а именно, температура, стационарное или динамическое состояние щелочного раствора (перемешивание), однородность состава стекла (существование менее стойких к щелочи доменов в структуре стекла), концентрация щелочи, влияют на механизм растворения и определяют, какой из механизмов растворения – постепенное или ускоренное гелеобразование – доминирует.

Сложный процесс растворения стекла может быть описан следующей схемой:

1) взаимодействие SiO_2 и Al_2O_3 из алюмосиликатной матрицы с щелочным раствором в соответствии с уравнениями (1-1) - (1-4):



В этой схеме реакции (1-2) и (1-4) описывают процесс поликонденсации и образование полисиликатов и полиалюминатов.

2) Растворение щелочных оксидов:





В зависимости от состава щелочи и состава стекла могут протекать ионообменные процессы.

3) Если стекло имеет сложный состав (что, как правило, характерно для природного стекла), тогда наличие в его составе некоторых оксидов может приводить к образованию поверхностных пленок защитной или пассивирующей природы. Образование на поверхности волокна оболочки из нерастворимых гидроксидов и карбонатов можно описать следующими реакциями:

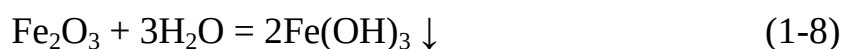


Схема травления стекла в агрессивных средах приведена на рисунке 1.5 [26].

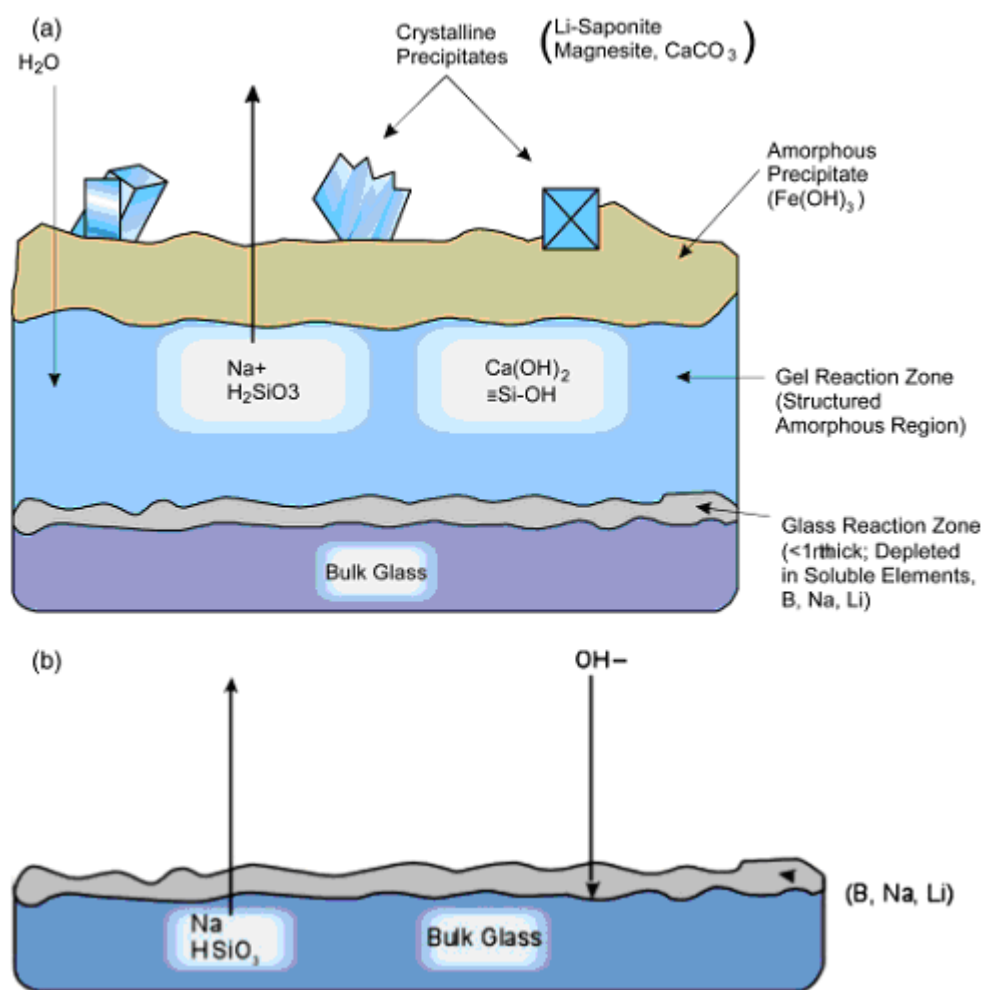


Рисунок 1.5. Схема травления стекла в агрессивных средах по данным обзора [26].

Несколько работ посвящены исследованию щелочестойкости стеклянных волокон различных марок [27], [28]. Было установлено, что длительное воздействие горячей щелочной среды (раствор NaOH) на стекловолокно приводит к нарушениям целостности поверхности стеклянных волокон, появлению коррозионного слоя и его отслоению при длительных временах выдерживания. В работах Лапиной и соавторов [29], [30], [31] отмечается тот факт, что при изготовлении Na₂O-SiO₂ стекол из-за взаимодействия с атмосферной водой и углекислым газом образуются гидрокарбонаты натрия, при этом образуются области, обогащенные кремнием, и области, обогащенные натрием. Также отмечено, что в стеклах состава Na₂O-ZrO₂-SiO₂ октаэдрически скоординированные атомы циркония занимают узловые позиции в силикатной

сети, образуя прочные Zr–O–Si связи. Однако такое стекло тоже подвергается травлению.

В работе [32] было установлено, что в зависимости от условий хранения цементных композитов, армированных стекловолокном, интенсивность воздействия цементной матрицы на волокно различается. Исследование поверхности разрушения композита после пятилетнего хранения в воде показывает, что трещина при своем распространении рассекает нити стекловолокна вдоль плоскости разрушения и, поэтому вытягивания волокон из матрицы практически не происходит, а в случае композита, хранящегося на воздухе, происходит преимущественно массовое вытягивание волокон. Это говорит о том, что в первом случае волокно перестало выполнять свои функции по отклонению и торможению трещин. Использование специального щелочестойкого волокна марки AR с повышенным содержанием ZrO_2 позволяет до некоторой степени решить данную проблему. На рисунке 1.6 представлены СЭМ снимки поверхности щелочестойкого стеклянного волокна после его нахождения во влажной цементной матрице в течение 90 дней и 5 лет. На поверхности волокон присутствуют следы коррозии в виде ямок. Полуколичественный элементный анализ областей цементной матрицы, непосредственно прилегающих к волокну, показал незначительное присутствие циркония в них после пятилетней выдержки. Это говорит о том, что, хотя равномерное распределение диоксида циркония по волокну значительно повышает стойкость волокна в цементном композите, травление силикатного остова волокна по-прежнему происходит, что и вызывает потери поверхностных слоев волокна.

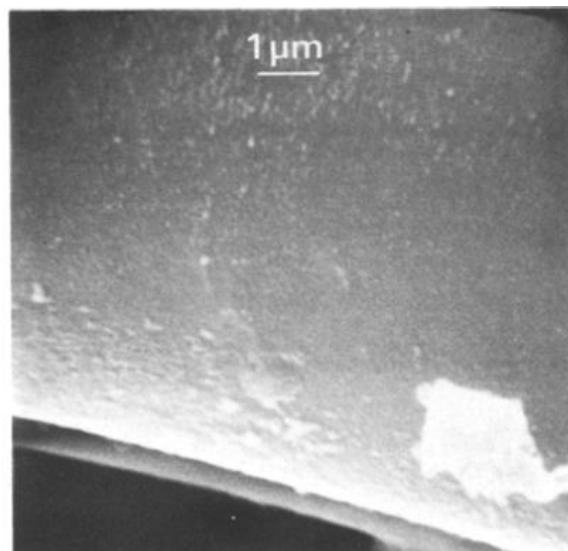
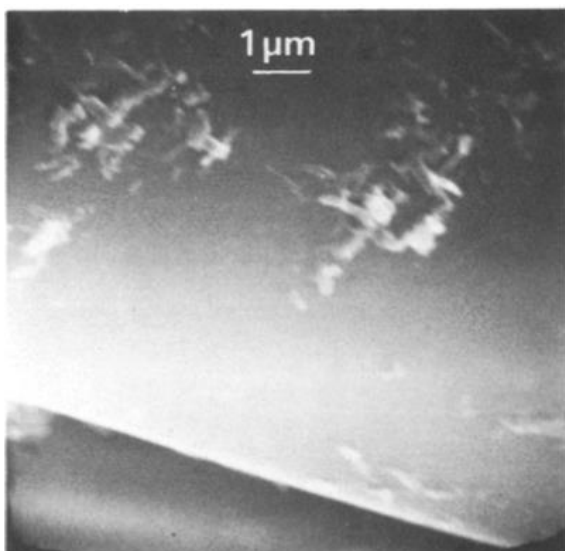


Рисунок 1.6. Поверхность стекловолокна марки AR спустя 90 дней и 5 лет пребывания в цементной матрице во влажной среде [32].

1.2.2 Деградация базальтового волокна в щелочной среде

Несмотря на высокий интерес к процессу деградации БВ, механизмы гидролитического и щелочного его травления остаются плохо изученными. Этому есть несколько причин. Как было упомянуто выше (раздел 1.1.1), базальтовое волокно имеет многокомпонентный состав, что влечет за собой и сложное поведение в ответ на воздействие внешних факторов, таких как окислительная термообработка или химическое травление. Другая причина – общая и для стеклянного и для базальтового волокна – заключается в трудности мониторинга изменений, происходящих в микрообъекте (волокне) искривленной (округлой) формы под действием негативных факторов. Как уже упоминалось выше, для выявления каких-либо закономерностей в поведении волокон необходимо исследовать большую выборку микроволокон и проводить статистическую обработку данных. Особенностью базальтового волокна по сравнению со стеклянным волокном является значительное присутствие в составе первого железосодержащих компонентов. Вследствие этого, термообработка БВ в

окислительной атмосфере приводит к окислению присутствующего в его составе Fe(II) до Fe(III) и последующей кристаллизации железосодержащих фаз [14], [15], [16], [17], [33].

Данные, приведенные в работах Фридриха и др. [28], указывают на более высокую стойкость базальтовых волокон (по результатам исследования морфологии и измерений прочности на разрыв) по сравнению с Е-стекловолокном, обработанном в 0.1 М растворе NaOH. Рабинович и др. [34] исследовали стабильность базальтового алюмоборосиликатного волокна при воздействии насыщенного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ раствора, анализируя количество CaO, поглощенного волокнами из щелочной среды и прочность на разрыв волокна после обработки. Их исследования показали более высокую щелочную устойчивость базальтовых волокон по сравнению со стекловолокном. Базальтовые волокна диаметром 6.5 мкм сохраняли 28% от исходной прочности через 12 месяцев выдержки, тогда как стекловолокно практически полностью деградировало в этих условиях. Кроме того, в работах Рабиновича [34] отмечено, что снижение прочности наиболее ярко проявляется в первые 3 - 6 месяцев травления. В дальнейшем процесс снижения прочности значительно замедляется.

В работе Ченга и соавторов показано, что при травлении в 5% растворе NaOH на поверхности базальтового волокна образуется хрупкий, раковистый слой, который частично или полностью отслаивается [35]. Этот коррозионный слой состоит, в основном, из соединений, не растворившихся при разрушении алюмосиликатного остова. Отслаивание внешней оболочки (рисунок 1.7) приводит к уменьшению диаметра волокна. Химический состав сердцевины мало отличается от состава исходного волокна, что позволяет сделать вывод о том, что внутренняя часть волокна подвергается незначительным изменениям до тех пор, пока оболочка цела или не имеет достаточного количества пор.

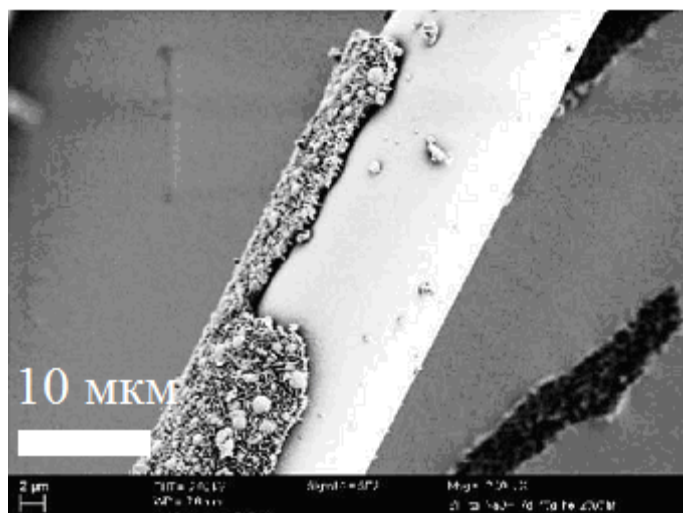


Рисунок 1.7. Электронно-микроскопический снимок базальтового волокна после травления в растворе щелочи в течение 7 дней при 40°C [35].

Согласно литературным данным [26], [36] щелочной гидролиз базальтовых волокон включает несколько стадий: переход в щелочной раствор SiO_2 из алюмосиликатной матрицы, что приводит к понижению pH раствора, и переход в раствор ионов Na^+ и K^+ , повышающий значение pH на начальной стадии гидролиза. В пользу этого предположения (учитывая, что растворение SiO_2 происходит с разрушением поверхностного слоя и не меняет состав оставшегося волокна) свидетельствует понижение содержания натрия и калия в волокнах после гидролиза. Вместе с этим, происходит обогащение оболочки кальцием, титаном и железом.

Анализ литературных данных показывает, что исследование процессов, происходящих при травлении стекла, является достаточно сложной задачей из-за аморфной природы стекла. Другим фактором, осложняющим изучение поведения стекла в агрессивных средах, является его неоднородность. Так, например, в стеклах состава $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ существуют зоны, обогащенные SiO_2 , и зоны, обогащенные Na_2O [29]. Изменение соотношения компонентов в стекле также способно оказать значительно влияние на протекающие при травлении процессы. Исследование многокомпонентных природных стекол, таких как базальтовое

стекло, значительно осложняется непостоянством их состава. Наличие в составе таких стекол ряда компонентов, содержание которых невелико, еще в большей степени усложняет общую картину. В результате, несмотря на наличие глубоких работ, ряд вопросов остается нерешенными. Такими вопросами являются изменение морфологии и элементного состава с течением времени, влияние на процессы образования коррозионного слоя наличия на поверхности волокна нерастворимого в щелочи покрытия, отсутствие адекватных подходов к нанесению на базальтовое волокно покрытий из простых и дешевых прекурсоров. Кроме того, в литературе недостаточно полно раскрыты особенности травления базальтового волокна в разных щелочных средах.

1.3 Методы предотвращения деградации базальтового волокна

Существует несколько подходов повышения щелочестойкости базальтовых и стекловолокон, в том числе, изменение химического состава волокна путем добавления устойчивых к щелочи компонентов, например, диоксида циркония [30], [31], [37], введение в матрицу специальных добавок [38], [39], нанесение защитных покрытий на волокно [29], [40].

1.3.1 Изменение состава матрицы

Известно, что матрица композиционных материалов задает основные физико-химические свойства композитов, поэтому введение каких-либо новых компонентов в ее состав может привести к существенному изменению свойств композита, например, потере механических или функциональных свойств. Это обстоятельство необходимо иметь в виду при выработке тактики повышения щелочестойкости волокон. Важнейшей областью использования базальтового волокна является фибробетон, поэтому рассмотрим существующие в настоящее

подходы повышения защиты волокна путем введения в цементную матрицу специальных добавок.

В качестве основы портландцемента рассматриваются четыре минерала, полученные в результате всех стадий производства цемента: трехкальциевый силикат ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), двухкальциевый силикат ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), трехкальциевый алюминат ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), четырехкальциевый алюмоферрит ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) [38]. Поведение каждого из них на разных стадиях схватывания бетона и его твердения, существенно отличается. При твердении цемента происходят реакции гидратации, гидролиза и обменного взаимодействия, протекающие при взаимодействии цемента с водой в жидкой фазе или на поверхности твердых частиц цемента. Большинство реакций сопровождается выделением тепла. Продукты реакции — твердые вещества, частично растворимые в воде и образующиеся в условиях постоянного уменьшения массы воды в процессе твердения. Изучение химических реакций, протекающих при взаимодействии заводского цементного клинкера с водой, связано с большими трудностями. Клинкер состоит из минералов, в различной степени модифицированных твердыми растворами, стекла и т. п., и поэтому условия его твердения иные, чем у отдельных синтезированных в лабораторных условиях минералов. Кроме того, вода в процессе взаимодействия с цементом насыщается переходящими в раствор известью, гипсом и щелочами, наличие и концентрация которых в жидкой фазе твердеющего цемента существенно влияет на состав гидратных новообразований. При этом наблюдается взаимовлияние отдельных реакций, происходящих при твердении. Следует также отметить, что цемент в бетоне является связующим, поэтому для модификации состава цементной матрицы требуется значительно большее количество реагента, чем для модификации состава базальтового волокна, более тщательное и равномерное распределение модифицирующих добавок, снижающих щелочность среды. Так, в работе [39] использовался мелкодисперсный SiO_2 , который из-за большой площади поверхности ($0,36 \text{ м}^2/\text{г}$)

имеет намного больший контакт с клинкером, чем стекловолокно диаметром 4.6 мкм и длиной 0.1 – 6 мм.

1.3.2 Изменение состава волокна

Как правило, для повышения щелочеустойчивости стекловолокна в состав исходной шихты, используемой для вытягивания волокон, вводят устойчивые к щелочи компоненты, например, диоксид циркония [30], [31], [37]. Так как диоксид циркония имеет высокую температуру плавления, его добавление вызывает смещение $T_{пл}$ стекла и интервала вытягивания волокон в сторону больших температур. Следует подчеркнуть, что этот подход требует точного контроля состава шихты.

Способ повышения щелостойкости волокна путем введения в его состав щелочестойких оксидов в меньшей степени подходит для базальтовых волокон, так как добавление новых компонентов к расплавленному базальту приводит к изменению многих свойств расплава - вязкости, интервала плавления, интервала вытягивания волокон. Для стекловолокна, которое имеет точный состав и более низкую температуру выработки, это не так критично, но для базальта, для которого вязкость, требуемая для вытягивания волокон, достигается при температурах выше 1300°C, даже незначительное увеличение температуры вытягивания приводит к серьезному удорожанию производственного оборудования.

1.3.3 Нанесение защитных покрытий

Повышение щелочестойкости базальтового волокна путем нанесения защитных покрытий представляется наиболее целесообразным. Действительно, нанесение вещества-протектора на поверхность волокна предотвращает или

ограничивает контакт волокна с агрессивной средой матрицы. В литературе есть несколько примеров использования данного подхода.

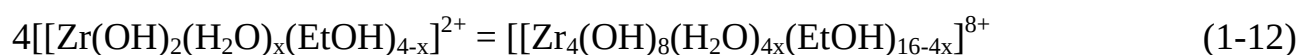
1.3.3.1 Покрытия из диоксида циркония

Для использования в качестве защитного материала весьма перспективным можно считать диоксид циркония. Диоксид циркония обладает инертностью к различным агрессивным средам, он нерастворим в воде и водных растворах большинства кислот и щелочей, имеет высокую температуру плавления. Существует три основных полиморфных модификации диоксида циркония: моноклинная (плотность – 5,68 г/см³), тетрагональная (плотность – 6,10 г/см³) и кубическая (плотность – 6,27 г/см³). При низких температурах стабильна моноклинная модификация [41].

Существует несколько способов получения диоксида циркония в тонкопленочном состоянии. Одним из способов получения тонких пленок и покрытий диоксида циркония является золь-гель метод. Известно, что спиртово-водные золи оксохлорида циркония обладают хорошей пленкообразующей способностью на различных подложках [42]. Пленкообразующая способность золь обуславливается рядом процессов, происходящих при гидролизе оксохлорида циркония. Эти процессы можно схематично описать реакциями (11) - (13). На начальной стадии гидролиза происходит образование тетрамеров состава $[[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{4x}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{16-4x}]\text{Cl}_8$ (рисунок 1.8) [42].

В дальнейшем происходят процессы, приводящие к изменению состава комплекса: уменьшается количество молекул координационно-связанной воды, появляются дополнительные OH^- группы, связанные с цирконием, происходит полимеризация тетрамеров, вследствие чего снижается заряд комплексного катиона и увеличивается вязкость (уравнение реакции 1-13) [43]:





Пленкообразующие растворы на основе оксохлорида циркония созревают в течение 2-3 суток и стабильны в течение длительного времени (более 2 месяцев). По истечении этого времени, зависящего, в основном, от состава раствора и содержания в нем воды, заряд комплексного катиона снижается настолько, что не препятствует слипанию частиц. В результате система теряет устойчивость, происходит резкое увеличение вязкости раствора вследствие коагуляции частиц и переход системы в гелеобразное состояние [43], [44], [45], [46]. В процессе созревания золя происходит образование зародышей кристаллической фазы, рост и образование первичных, а затем и вторичных частиц (рисунок 1.8.)

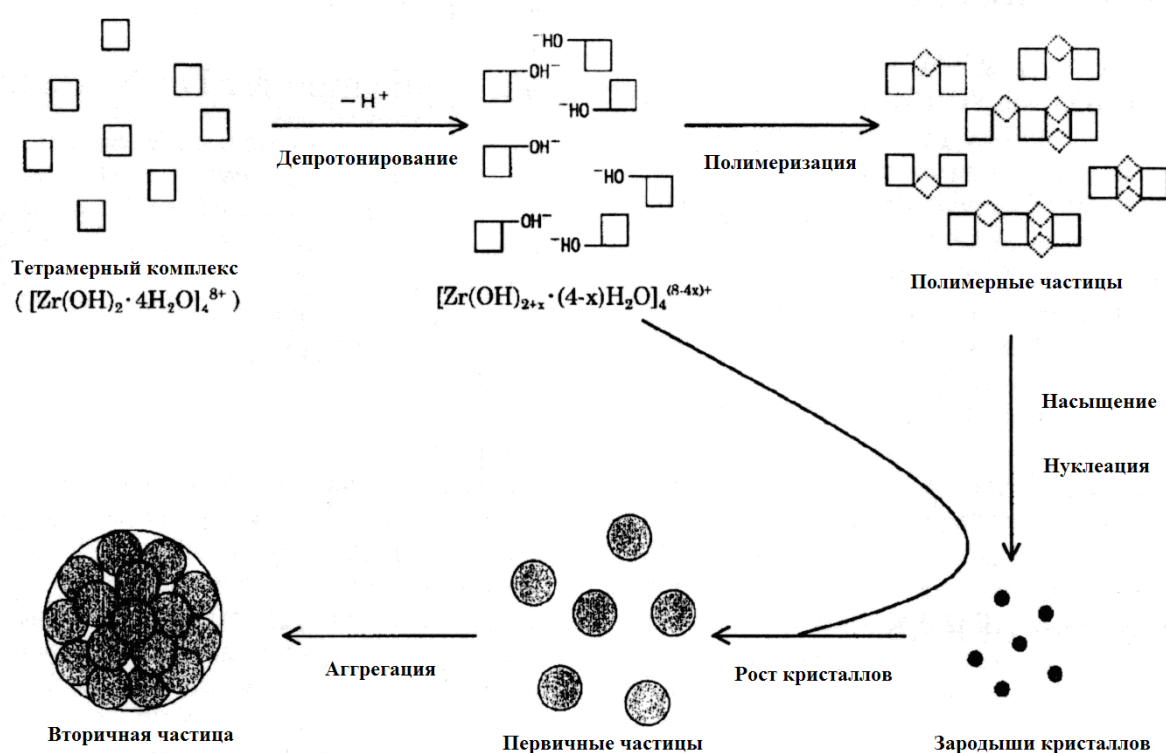


Рисунок 1.8 . Процессы, протекающие в спиртово-водных золях ZrOCl_2 [43].

При внесении в пленкообразующий золь подложки в виде базальтового волокна происходит осаждение аморфных частиц, обусловленное электростатическим притяжением комплексных катионов к отрицательно заряженной поверхности волокна и последующим взаимодействием между ОН-группами поверхностного слоя волокна и ОН-группами тетрамерных катионов с образованием прочной $\text{Me} - \text{O} - \text{Zr}$ связи. При дальнейшем нагреве волокна с аморфным покрытием происходит удаление координационно-связанных молекул воды и этанола и последующая кристаллизация фазы ZrO_2 .

В работе [40] в качестве защитного покрытия для базальтового волокна использовался диоксид циркония, полученный золь-гель методом из металлоорганического прекурсора. В качестве прекурсора использовался *n*-пропилат циркония $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$. Из этого прекурсора готовили спиртовые золи двух типов: без и с добавлением хелатирующей добавки - этилацетоацетата - для предотвращения быстрого старения золя и коагуляции. Исходное волокно и волокно с нанесенными покрытиями подвергали длительной щелочной обработке в 0.1 М растворе NaOH в течение 90 дней. Поверхность волокна без покрытия подверглась значительным изменениям. Волокно с покрытием, нанесенным из золя с хелатирующей добавкой, также получило существенные повреждения в результате воздействия щелочи (рисунок 1.9 б). Тем не менее, покрытие, нанесенное из золя без хелатирующей добавки, смогло обеспечить сохранность волокна (рисунок 1.9 в) – в течение 90 дней травления. На поверхности волокна с данным покрытием видны лишь незначительные следы травления.

Авторы статьи [40] объясняют это тем, что при термической обработке этилацетоацетат разлагается, при этом в покрытии образуются поры, что снижает защитные свойства покрытия. Таким образом, использование стабильного золя не обеспечивает защиту волокна, а использование нестабильного золя в производстве будет затруднено быстрой коагуляцией, высокой зависимостью свойств покрытия от условий приготовления золя. Следует также отметить, что

использование в качестве прекурсоров металлоорганических соединений требует специальных мер предосторожности при проведении синтеза из-за процесса гидролиза, а также увеличивает стоимость процесса из-за дороговизны исходных реагентов.

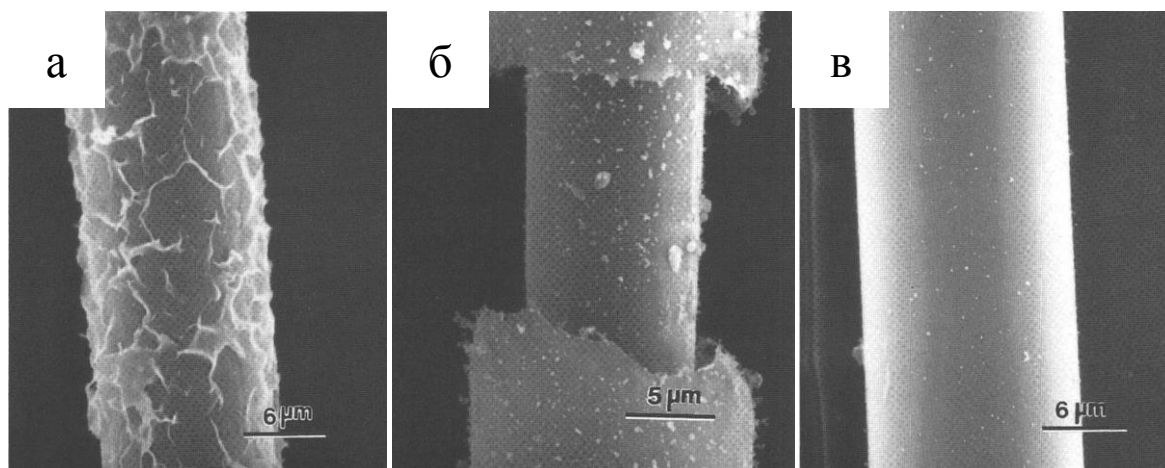


Рисунок 1.9. Базальтовое волокно без покрытия (а) и с покрытиями из ZrO_2 (б, в) после травления в растворе гидроксида натрия [40].

Имеются данные о формировании ZrO_2 покрытий методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на термостойких волокнах [47], [48], [49]. Было показано, что на начальном этапе происходит образование пленки тетрагонального диоксида циркония (толщиной до 50 нм). При дальнейшем осаждении покрытия происходит переход тетрагонального диоксида циркония в моноклинную модификацию. Увеличение толщины покрытия в процессе фазового превращения также приводит к возникновению механических напряжений и, в конечном итоге, отслаиванию покрытия от поверхности волокна. Следует подчеркнуть, что использование высоких температур ($1050^{\circ}C$) для получения ZrO_2 покрытия не позволяет применить данный подход к модификации поверхности базальтового волокна, так как температура $1050^{\circ}C$ превосходит диапазон термической устойчивости базальтового волокна.

1.3.3.2 Покрытия из диоксида титана

Другим перспективным материалом для нанесения защитных покрытий является диоксид титана. Покрытие из диоксида титана имеет ряд преимуществ перед покрытием из диоксида циркония. Титан является более распространенным элементом в земной коре, чем цирконий (0.61 масс. % [50]), а также имеет меньшую стоимость производства. Значения плотности всех трех полиморфных модификаций диоксида титана, а именно, анатаза, рутила и брукита составляют 4.05, 4.25 и 4.1 г/см³, соответственно, что в среднем ниже, чем у полиморфных модификаций диоксида циркония (см. раздел 1.3.3.1). При комнатных условиях рутил – стабильная фаза, анатаз и брукит – метастабильные [50]. Диоксид титана может проявлять фотокаталитические свойства и значительная часть исследовательских работ, связанных с нанесением покрытий из TiO₂ на волокна, связана с исследованием именно каталитических свойств [51], [52], [53], [54], [55], [56], [57], [58], [59], [60], [61].

Из литературных данных известно, что TiO₂ в качестве щелочестойкого компонента покрытия или компонента самого стекловолокна уступает ZrO₂ [10]. В работе Ченга и соавторов [27] было показано, что, при увеличении доли диоксида титана в составе покрытия с 50 до 70% (мол.) на стекловолокне, щелочестойкость волокна возрастает. Согласно литературным данным, на прокаленный диоксид титана (рутил и анатаз) растворы щелочей действуют лишь при нагревании при высоком давлении, поэтому титанаты щелочных металлов обычно получают сплавлением TiO₂ с щелочью [50].

Как и в случае с диоксидом циркония, существует большое количество методов нанесения покрытий из диоксида титана на различные подложки, в том числе, на волокна. Метод осаждения TiO₂ из паровой фазы мало применим для модификации базальтового волокна в непрерывном режиме, так как осуществляется при температурах, превышающих температуру эксплуатации БВ [51] и [62].

В работе [56] для нанесения TiO_2 на стекловолокно использовался щелочной гидротермальный метод. На первоначальной стадии готовился буферный раствор из серной кислоты и сульфата аммония. Затем в него на ледяной бане добавлялся тетрагидроксититан, после чего в раствор опускалось стеклянное волокно. Затем реакционная смесь нагревалась до 95°C и выдерживалась 3 часа, промывалась и помещалась в автоклав с раствором аммиака и хлорида натрия на 12 часов при 150°C . Образовавшиеся гидратированные частицы диоксида титана сохраняли высокую химическую активность. По мнению авторов, на поверхности стекловолокна произошло образование титанатов натрия.

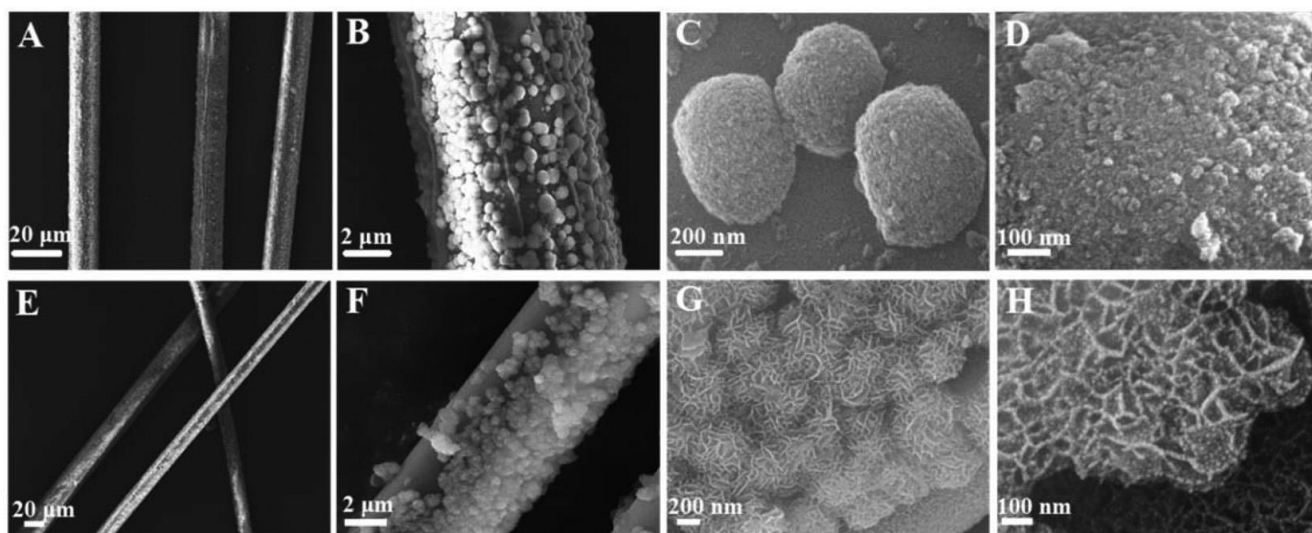


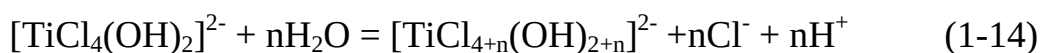
Рисунок. 1.10. СЭМ снимки TiO_2 покрытия на стекловолокне, полученные на различных стадиях в щелочных средах [56].

Хотя в работе [56] не рассматривалась ни кислотная, ни щелочная стойкость используемого стеклянного волокна, на СЭМ снимках, приведенных в этой работе, заметны значительные изменения морфологии стекловолокна, характерные для длительного щелочного травления (рисунок 1.10). Также в [56] отмечается тот факт, что термообработка при 350°C приводит к обратному переходу титаната в диоксид титана. Так как целью цитируемой работы являлось

получение каталитически активного стекловолокна с TiO_2 покрытием, то применение такого подхода является оправданным. Однако вызывает сомнение использование данного подхода для придания большей щелочестойкости базальтовому или стекловолокну, так как из результатов работы видно, что поверхность волокна реагирует со средой в данных условиях (рисунок 1.10).

Использование золь-гель метода [52], [63], [64], [65], [66], [67] и [68] позволяет варьировать свойства нанесенных покрытий в широких пределах. Важным преимуществом данного метода является и то, что он позволяет наносить покрытия на подложки сложной геометрической формы, таких как базальтовое или стекловолокно, обычно используемых в виде ровинга, тканей и т.п. Известно, что растворимые соли титана (IV) легко гидролизуются под действием воды. В этих условиях для титана характерна степень окисления 4^+ и октаэдрическая координация [21], [50]. В зависимости от условий гидролиза солей титана (IV), можно получить орто- или метатитановую кислоту. Различие между ними заключается в их гидратном составе, а именно, $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, соответственно. Следует отметить тот факт, что точное определение состава титановых кислот представляет собой сложную экспериментальную задачу, из-за быстрой полимеризации и старения золь гидратированного диоксида титана за счет перехода «оловых» мостиков в «оксомостики». Метатитановая кислота обычно получается при нагревании ортотитановой с отщеплением воды. Данная кислота имеет меньшую химическую активность, труднее полимеризуется, чем ортоформа [50].

Для протекания гидролиза достаточно воды, содержащейся в атмосфере. По данным [21], гидролиз TiCl_4 протекает в следующем порядке. Тетрахлорид титана Ti(IV) с координационным числом равным 4 в воде меняет свое координационное число до 5 или 6, расширяя свою координационную сферу за счет молекул воды. Вследствие этого, происходит ослабление связи $\text{Ti} - \text{Cl}$, и постепенное замещение атомов хлора на молекулы воды с последующим их преобразованием в гидроксильные ионы, например:



Продуктами промежуточного гидролиза TiCl_4 являются титанилы TiO_2^+ . Они формируются в результате дегидратации дигидроксокомплекса $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$:



Однако не доказано, что катионы типа титанила действительно существуют в растворах, образующихся при гидролизе оксохлорида титана TiOCl_2 (включая также растворы, полученные из его гидратированных форм типа $\text{TiOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), тем не менее, состав солей установлен достаточно достоверно. В работе [21] было предположено, что это связано с невозможностью определения положения протона при обычном рентгеноструктурном анализе в структурах типа $[\text{TiO}(\text{OH}_2)_n]^{2+}$ и $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$.

Результатом протекания процессов гидролиза тетрахлорида титана и его последующей конденсации являются полиядерные гидроксокомплексы титана. По данным работы [69], возникновение первичных частиц золя происходит в результате реакции между нейтральным и однозарядным комплексами (рисунок 1.11)

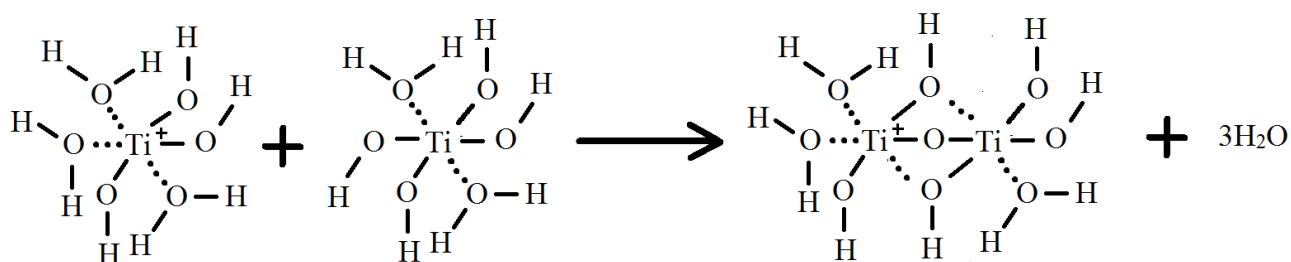


Рисунок 1.11. Схема реакции между нейтральным и однозарядным центрами аквакомплексов титана [69].

В результате дальнейшего роста полиядерных гидроксокомплексов титана система из гомогенного истинного раствора переходит в гетерогенный коллоидный раствор [70]. Форма полученных частиц гидроксида титана - сферическая. Размер частиц составляет несколько сотен нанометров. Они состоят из плотно упакованных первичных аморфных частиц диаметром 2-3 нм [53].

Гидрозоли диоксида титана имеют высокую стабильность в сильноокислых и сильнощелочных растворах, а также в концентрированных растворах электролитов. Золи, в которых частицы TiO_2 находятся в виде модификации рутила, менее стабильны. Состав свежеприготовленного гидроксида титана является переменным [50], [71].

На формы частиц гидратированного диоксида титана влияет присутствие в золе поверхностно активных веществ, адсорбция которых на определенных гранях кристалла приводит к изменению их формы. Подобный эффект отмечен в работах Сиджимото и др. для ряда аминов, а также анионных ПАВ - олеата и стеарата натрия [72], [73], [74], [75]. В работе [76] показано, что покрытие из аморфного диоксида титана на базальтовом волокне во время термообработки кристаллизуется в виде анатаза в диапазоне температур 435-472°C. Присутствие в составе золя гексадецилтриметиламмоний бромида (ПАВ), приводит к значительным изменениям в морфологии покрытия. Так покрытие, полученное из золя без ПАВ, ровное, без значительных дефектов (рисунок 1.12 б). Наоборот, покрытие, нанесенное из золя, содержащего ПАВ, имеет длинные протяженные структуры, параллельные оси волокна (рисунок 1.12 а) [76]. Следует отметить, что щелочестойкость TiO_2 покрытия на БВ не исследовалась авторами работы [74].

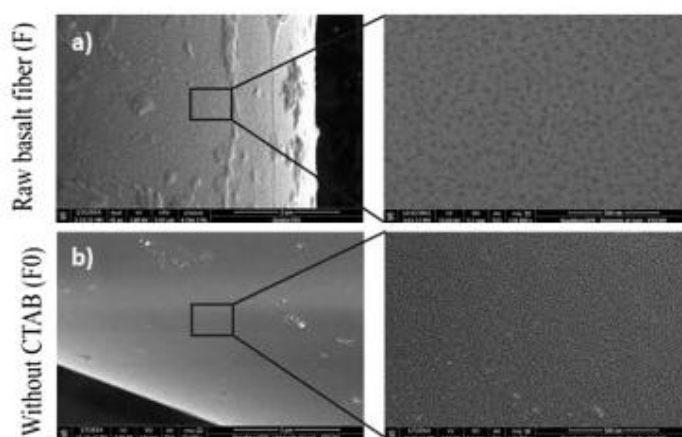


Рисунок 1.12 СЭМ снимки поверхности базальтового волокна с покрытием из диоксида титана а) с ПАВ; б) без ПАВ [76].

Таким образом, анализ литературы показывает, что имеются сведения о нанесении покрытия из диоксида титана на стекловолокно или базальтовое волокно. Однако модифицированные волокна рассматривались, в первую очередь, с точки зрения каталитической активности, а не как способ защиты стекло- или базальтового волокна от агрессивного воздействия щелочной среды. Таким образом, применимость покрытия из диоксида титана на базальтовом волокне с точки зрения повышения щелочестойкости требует специального изучения.

1.3.3.3 Покрытия других составов

В работе [27] для увеличения щелочестойкости стеклянного волокна, предназначенного для армирования цемента, использовались $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ или $\text{CaO-BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ покрытия, полученные золь-гель методом из металлоорганических прекурсоров. Авторы готовили композиты из цементной матрицы и волокон с покрытиями и испытывали композиты на прочность. Было показано, что волокна с покрытиями, в составе которых половина оксида бария заменена на оксид кальция, показывают более высокую щелочестойкость. Авторы полагают, что избыток катионов кальция у поверхности снижает активность OH- групп, атакующих покрытие, из-за малой растворимости гидроксида кальция. Увеличение содержания оксида титана (за счет уменьшения содержания оксида кремния) также приводит к повышению щелочестойкости стеклянного волокна. Однако кристаллизация покрытия с высоким содержанием диоксида титана (более 70%) при прочих равных условиях обработки начинается раньше, поэтому при формировании покрытия возникает большее число поверхностных дефектов, а также ослабляется связь между покрытием и волокном.

1.4 Применение базальтового волокна

Как уже упоминалось выше, по ряду свойств базальтовое волокно превосходит неспециализированные виды стекловолокна, а из-за широкой распространенности сырья для его производства, базальтовое волокно применяется в различных областях промышленности. Можно выделить две основные области применения базальтового волокна - использование волокна в качестве армирующего элемента композита и изготовление текстильных изделий [4], [12]. Для первой области применения наиболее важными качествами волокна являются его механические свойства, для второй области возрастает важность термических свойств базальта.

Базальтовое волокно может применяться в качестве армирующего компонента в различных типах матриц - полимерных [77], [78], керамических [79], [80], и металлических [81], [82]. Важным типом матриц для армирования базальтовым волокном можно считать цементную матрицу. Высокий интерес для промышленности представляют базальтопластиковые арматурные элементы [83], [84] применяемые для армирования бетонов в качестве замены металлической арматуры. В данных композитах базальтовое волокно защищено пластиковой матрицей от взаимодействия со щелочной средой твердеющей цементной матрицы. Однако, базальтопластиковые элементы имеют иную роль в бетоне и не способны повысить те характеристики, которые повышаются после введения базальтовой фибры, например, трещиностойкость и морозостойкость.

Базальтовое волокно также применяется в качестве основы текстильных изделий, предназначенных как для изготовления композитов, так и для самостоятельного применения. В области машиностроения БВ может применяться для изготовления композиционных конструкционных материалов, работающих в условиях повышенных вибраций (в виде базальтовых тканей, базальтовых ровингов); как звукоизоляционный материал (базальтовый иглопробивной материал, маты марки АТМ, БЗМ); в качестве

теплоизоляционного материала (МТПБ, БСТВ); также из него можно изготавливать фильтры очистки отходящих газов от пыли и промышленных стоков (фильтровальная бумага на основе БСТВ, БСТВ, базальтовое однонаправленное волокно). В автомобилестроении изделия из БВ представлены материалами для производства автомобильных глушителей (из базальтовых ровингов, БСТВ), панелей, теплоизоляционных прокладок, экранов, пластиков (из базальтовых тканей, иглопробивного базальтового полотна).

Перспективным является применение базальтовых тканей, сеток в виде композиционных материалов, стойких к воздействию морской воды, в судостроении. Другим сектором является использование базальтовых матов марок АТМ, БЗМ, иглопробивного базальтового полотна для теплоизоляции судового оборудования, корпусов, переборок.

Помимо антикоррозионных свойств, идеальной теплоизоляции, звукопоглощения и низким поглощением влаги, базальтовые волокна характеризуются достаточно высокой термостойкостью, обеспечивая широкое применение в различных температурных условиях. Низкий вес БВ и его дешевизна вместе с неплохими прочностными характеристиками делают это волокно привлекательным для авиационной промышленности и ракетостроения.

Базальтовое волокно имеет преимущества перед стеклянным волокном с точки зрения безопасности окружающей среды. Базальтовые волокна используются для изготовления различных изделий, таких как коврики, ткани, ленты и канаты, используемых как температуро- и коррозионностойкие материалы в химической промышленности и других областях [4], [6], [8].

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что в настоящее время остаются мало изученными механизм травления базальтового волокна, практически не изучена зависимость изменения морфологии, элементного и фазового состава коррозионного слоя, формирующегося на базальтовом волокне по мере увеличения срока травления. Также в литературе недостаточно полно раскрыты различия между травлением базальтового волокна в разных щелочных

средах. Недостаточно развиты подходы к надежному повышению щелочестойкости базальтового волокна, отсутствуют простые и эффективные методы синтеза защитных покрытий на волокнистых подложках сложнейшей геометрической формы. Выбор материала покрытия для защиты базальтовых волокон от воздействия щелочи и разработка технологичных способов его нанесения все еще остается актуальной проблемой.

В этой связи, **цель** данной работы можно сформулировать как комплексное физико-химическое исследование базальтового волокна с защитными щелочестойкими оксидными покрытиями.

Исходя из поставленной цели, были определены следующие **задачи**:

- 1) Разработка методики нанесения покрытий из золь гидратированных ZrO_2 и TiO_2 , полученных из неорганических прекурсоров. Исследование влияния условий нанесения моно- и многослойных покрытий из ZrO_2 и TiO_2 на морфологию, фазовый состав и механическую прочность базальтового волокна. Определение условий формирования покрытий из ZrO_2 и TiO_2 , обеспечивающих защиту базальтового волокна в щелочной среде.
- 2) Разработка методики щелочного травления в разных щелочных средах и проведение испытания исходного и модифицированного волокна.
- 3) Исследование влияния щелочного травления на свойства базальтового волокна с точки зрения морфологии, элементного состава и механической прочности.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные материалы и реагенты

В качестве исходных веществ были использованы отечественные базальтовые волокна марки RB 13-2400-D71 (НПО «Вулкан», г. Оса). Средний диаметр монофиламента ~ 13 мкм. Согласно данным НПО «Вулкан» для производства базальтового волокна использовались базальтовые породы, имеющие следующий петрографический состав: базальты, лавобрекчии базальтов, туфы базальтового состава. Породы хлоритизированы, в небольшой степени карбонатизированы и окварцованы. В составе породы присутствуют следующие минералы: плагиоклаз, пироксен, хлорит, кварц, карбонаты, лейкоксен, реже встречается гематит, пренит, эпидот, пумпеллиит. Химический состав исходного базальта (из Сибайского и Камаганского месторождений) в пересчете на оксиды приведен в таблице 2.1.

Таблица 2. Химический состав исходного базальта в пересчете на оксиды (по данным производителя)

Оксид	Минимальное содержание, % (масс)	Максимальное содержание, % (масс)
SiO ₂	50,76	58,84
Al ₂ O ₃	14,74	18,20
Fe ₂ O ₃	2,70	3,94
FeO	8,62	9,37
TiO ₂	0,54	0,83
CaO	4,01	8,67
MgO	3,90	7,89
K ₂ O	следы	0,24
Na ₂ O	2,88	5,07
Прочие примеси	1,01	3,39

В соответствии с данными СЭМ, волокно имеет гладкую поверхность с низким количеством дефектов в виде небольшого размера наплывов (рисунок 2.1 а, б). Рентгенофазовый анализ порошка, полученного при растирании волокон, показал, что на дифрактограмме есть очень широкие диффузионные пики, из чего можно заключить, что базальтовое волокно является рентгеноаморфным.

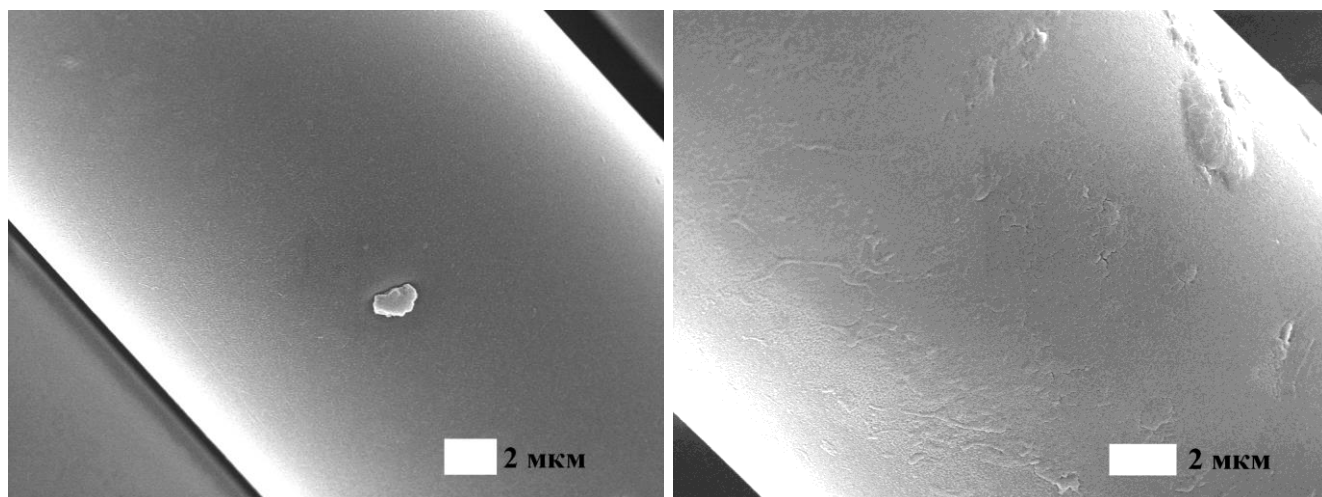


Рисунок. 2.1. СЭМ снимки исходного базальтового волокна

Для облегчения текстильной обработки, согласно стандартной процедуре изготовления, на поверхность базальтового ровинга марки RB 13-2400-D71 производителем наносится замасливатель D71. Из-за сложной многоступенчатой процедуры удаления D71, повреждающей волокно, у производителя была приобретена партия RB 13-2400 без замасливателя. Все исследования данной диссертации, кроме изучения термической стабильности волокна, проводились на волокне без замасливателя.

2.2 Приготовление зольей и нанесение покрытий

На волокно с помощью золь-гель метода носились покрытия из диоксидов циркония и титана. Для нанесения применялись водно-спиртовые и водные золи гидратированных частиц ZrO_2 и TiO_2 . Для приготовления водно-спиртовых зольей

гидратированного диоксида циркония (соотношение этиловый спирт: вода составляло 8:1) в качестве источника циркония использовали октагидрат оксохлорида циркония марки «х.ч.» ($\text{ZrOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$). Концентрация золь гидратированных частиц ZrO_2 составляла 0.1 – 1.0 М.

Для приготовления водных золь гидратированного диоксида титана с концентрацией 0.2 – 0.8 М рассчитанное количество тетрахлорида титана TiCl_4 (х.ч., Россия) добавляли в заполненную на 80% мерную колбу с охлажденной до 0°C дистиллированной водой и перемешивали в бане со льдом. Затем после охлаждения до примерно комнатной температуры мерную колбу выдерживали в бане с водой комнатной температуры и доводили уровень жидкости в колбе до метки дистиллированной водой и интенсивно перемешивали. Смешанные растворы готовили аналогичным образом, добавляя навеску оксихлорида циркония перед введением в золь тетрахлорида титана.

Следует отметить, что тетрахлорид титана интенсивно реагирует с водой и с парами воды, содержащимися в воздухе, что значительно усложняет приготовление золь. Вследствие этого, состав золь после приготовления уточнялся с помощью титрования. Для этого из золь отбирались 3 аликвоты по 5 мл, каждую из которых растворяли в 150 мл дистиллированной воды. Затем проводили титрование 1.00 М раствором гидроксида натрия с контролем изменения pH с помощью pH-метра МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-111 при непрерывном перемешивании. В случае смешанных золь количество титана определялось косвенным методом, а именно: титрованием определялось концентрация хлорид анионов, а затем из них вычиталась концентрация хлорид анионов пришедших в золь из ZrOCl_2 . Для нанесения покрытий использовались золи, в которых отклонение от запланированного состава не превышало 2%.

Перед нанесением покрытий золи предварительно выдерживали в течение 3 дней. Для нанесения покрытия жгут волокон погружали в соответствующий золь, извлекали из золь, после чего высушивали на воздухе и подвергали термообработке в потоке аргона высокой чистоты. Скорость нагрева до

температуры 520°C составляла 15°C в минуту, далее до температуры 550°C скорость нагрева составляла 1°C в минуту, затем волокно выдерживалось при 550°C в течение 20 минут, после чего охлаждалось в печи. Для создания многослойных покрытий цикл «погружение – извлечение – сушка – термообработка» повторялся.

2.3 Методики травления

Для приготовления щелочных растворов использовались гидроксид натрия NaOH (чда, Реахим) и оксид кальция CaO (ч, Реахим). Перед приготовлением насыщенного раствора гидроксида кальция исходный CaO дополнительно отжигался при 1000°C в течение 2 часов на воздухе, затем охлаждался в эксикаторе.

Травление различных типов волокон проводили по следующей методике. Для проведения травления в условиях, моделирующих воздействие цементной матрицы на базальтовое волокно, использовался насыщенный раствор Ca(OH)₂. Для проведения травления в более жестких условиях, использовался 2 М раствор NaOH. В этом случае процесс травления волокна должен протекать быстрее, что позволяет по результатам такого тестирования предсказывать долгосрочное поведение волокна. Следует отметить, что в цементной матрице из-за гидратации компонентов цемента происходит практически полное поглощение воды и значительное замедление процессов щелочного травления уже в течение первого месяца, поэтому длительное (свыше 1 месяца) нахождение базальтового волокна в насыщенном растворе гидроксида кальция является моделью многолетнего травления волокна в бетоне. Концентрация насыщенного раствора Ca(OH)₂ составила 0.022 М. Значение pH щелочных растворов определяли с помощью pH-метра «МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-111» (Россия). Так, согласно полученным данным, значение pH 2М раствора гидроксида натрия составило 13.6, а значение pH насыщенного раствора гидроксида кальция составило 12.4.

Исследуемый образец волокна разделялся на несколько частей, каждая часть взвешивалась, одна часть сохранялась в качестве контрольной, другие части образца помещались в отдельные пластиковые контейнеры, после чего проводилось заполнение контейнеров раствором щелочи (NaOH или $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Соотношение массы образца к массе щелочного раствора составляло 1 к 100. Такое соотношение было выбрано с целью обеспечения минимального изменения значения pH в процессе травления волокна. Согласно нашим расчетам, при соотношении 1 : 100 количества гидроксида натрия с избытком достаточно для полного растворения алюмосиликатного каркаса волокна. Предварительные эксперименты показали, что после 64 дней травления в растворе гидроксида натрия полного растворения волокна не происходит, а растворению подвергается лишь поверхностные слои волокна, поэтому при соотношении массы образца к массе щелочного раствора, равным 1 к 100, можно считать, что значение pH раствора остается практически постоянным.

Хотя концентрация гидроксида кальция в насыщенном растворе ниже, чем концентрация раствора NaOH (0.022 М vs. 2 М, соответственно), однако и в этом случае при соотношении массы образца к массе щелочного раствора, равным 1 к 100, как показали предварительные эксперименты, происходит лишь поверхностное травление базальтового волокна.

Для определения относительной потери массы волокна в щелочной среде в зависимости от времени пребывания в щелочи образцы волокна массой ~ 0.2 г (без покрытия и с покрытием) разделялись на три части, взвешивались с точностью до 0.0001 г, помещались в контейнеры с 2.0 М раствором NaOH и хранились в герметичном боксе. Образцы извлекались после 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 дней травления, дважды осторожно промывались дистиллированной водой и высушивались до постоянной массы.

Отличительной особенностью травления базальтового волокна в насыщенном растворе гидроксида кальция является необходимость минимизировать поступление CO_2 из атмосферы, так как это может привести к

значительному изменению pH раствора из-за осаждения карбоната кальция [85]. Для минимизации влияния CO_2 на результаты травления применялись следующие подходы. Дистиллированная вода, используемая в дальнейшем для приготовления раствора гидроксида кальция предварительно кипятилась не менее 1 часа для удаления растворенного в ней углекислого газа, после чего охлаждалась в изолированном от атмосферы боксе. Прекурсор для получения $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO отжигался при 1000°C в течение 2 часов, затем охлаждался в эксикаторе. Приготовленный насыщенный раствор гидроксида кальция быстро отфильтровывался на бумажной воронке от избытков $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 , и сразу же использовался для заполнения водонепроницаемых контейнеров с образцами исследуемых волокон. Далее контейнеры с волокнами помещались в герметичный (газонепроницаемый) бокс с оксидом кальция в качестве осушителя. Контейнеры хранились при комнатной температуре. Извлечение волокон проводилось из отдельного контейнера при наступлении контрольного срока, а именно, после 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 дней травления. При извлечении из щелочного раствора образцы волокон дважды осторожно промывали в предварительно прокипяченной дистиллированной воде, затем образцы исследуемых волокон высушивали на воздухе до постоянной массы.

2.4 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^3 и максимальным размером частиц не более 2.5 мм. Отсутствие более крупных частиц песка контролировалось пропусканием через металлические сита с соответствующим размером отверстий. Крупную по размеру фракцию размалывали на вибрационной мельнице.

Базальтовое волокно с нанесенными покрытиями из диоксида циркония и титана нарезалось на фибру длиной ~ 5 мм. Волокно добавлялось небольшими порциями в приготовленную смесь воды, песка и цемента (с водно-цементным отношением 0.15, т.е. 15 г воды на 100 г сухой цементной смеси) после добавления каждой порции следовало тщательное перемешивание до однородного состояния. Отношение массы волокна к сухой массе смеси цемента и песка составляло 1: 100. Полученную смесь помещали в кубические формы, с ребром размером 2 см, в несколько приемов с промежуточным уплотнением. Для предотвращения усадки смесь в формы укладывали с небольшим избытком, после чего помещали под пресс под небольшую нагрузку. Образцы извлекались из форм после двухдневной выдержки. 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.

2.5 Физико-химические методы исследования базальтового волокна

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) с ускоряющим напряжением 15 и 30 кВ, соответственно, а также на приборе 1430VP (LEO, Германия) с ускоряющим напряжением 30 кВ. Элементный микроанализ был проведен с помощью ЭДС-спектрометров INCA Energy 200 и Swifted-TM (Oxford Instruments Ltd, Великобритания).

Испытания прочности на сжатие образцов фибробетонов, армированных исходными и поверхностно-модифицированными базальтовыми волокнами и выдержанные в течение 2 лет, проводились на динамометре электронном АЦДС-2004-1 (Россия), который фиксирует максимальное значение нагрузки, при

которой происходит разрушение образца. Кроме того, были проведены испытания образцов по определению прочности на сжатие на машине 300DX (система универсальная сервогидравлическая, Instron, США). Для измерения прочности использовались 4-6 образцов одного и того же типа.

Фазовый состав покрытий был изучен методом РФА в интервале углов 2θ : $5-90^\circ$ 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 волокон были записаны на ИК Фурье спектрометре ФТ-801 (Инфралюм, Россия) в области $550-5000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} .

Важную роль при исследовании свойств БВ имеет соотношение между двухвалентным и трехвалентным железом, присутствующим в составе волокна. Для определения этого соотношения был использован метод мессбауэровской спектроскопии, который позволяет по форме спектральных линий железа получить необходимую информацию о степени окисления железа. Возможности этого метода также позволяют различать позиции железа в кристаллической решетке. Мессбауэровские спектры получены на спектрометре NZ-640 (Венгрия), работающем в режиме постоянных ускорений с реверсом скорости, в режиме движущегося источника излучения Co^{57} в матрице металлического родия. Спектры снимались при комнатной температуре, без наложения магнитного поля. Химические сдвиги приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$. При обработке спектров использовали оригинальную программу их разложения на лоренцевские линии и программу аппроксимации и анализа данных Fityk 0.9.8 M [86].

2.6 Механические испытания волокон

Измерение разрывной прочности волокон проводили при комнатной температуре на двух разрывных машинах: разрывной машине FM-27 (Венгрия) и

5944 (Instron, США) (рисунок 2.2). Для проведения измерений более 100 отдельных волокон каждого типа были вклеены в бумажные рамки так, что испытываемая длина каждого волокна составляла 10 мм (рисунок 2.3).



Рисунок 2.2. Механический испытательный комплекс Instron 5944

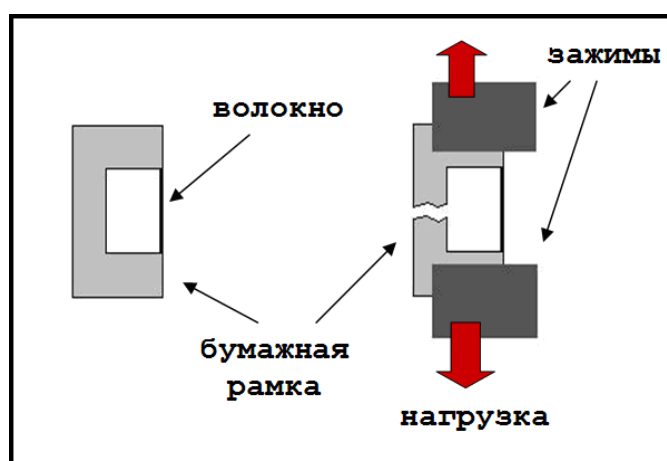


Рисунок 2.3 Схема закрепления волокна в бумажную рамку.

Диаметр каждого волокна был измерен на середине длины образца с помощью метода лазерной интерферометрии. Рамка с волокном закреплялась вертикально в держателе так, чтобы лазерный луч падал на волокно в середине его длины. При этом на экране наблюдалась характерная картина интерференции лазерного луча на щели, а именно, на экране появлялась горизонтальная линия с периодически чередующимися максимумами и минимумами освещенности.

При попадании лазерного луча на волокно, происходит рассеивание излучения, при этом, точки А и В поверхности волокна считаются новыми источниками излучения (рисунок 2.4). Вторичные параллельные лучи, исходящие из точек А и В, в зависимости от угла наблюдения α , могут либо совпадать по фазе, давая максимум интенсивности на экране, либо быть противоположными по фазе, давая минимум. Таким образом, исходя из геометрии эксперимента, если $\sin\alpha = n\lambda/d$, где n – целое, то на экране будет наблюдаться максимум интенсивности излучения.

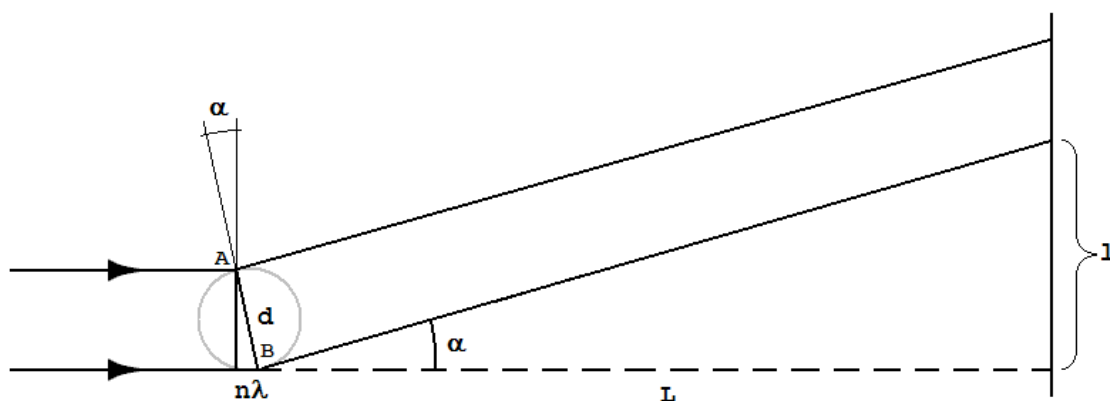


Рисунок 2.4. Геометрия интерференции лазерного луча на волокне.

В проведенных экспериментах проводили измерение расстояния l до четвертого максимума ($n = 4$) интенсивности на экране. Диаметр волокна рассчитывали по формуле:

$$d = n\lambda \frac{\sqrt{L^2 + l^2}}{l} \quad (1)$$

где L – расстояние от образца до экрана, λ – длина волны излучения лазера. Полученные значения диаметров использовали далее для расчета разрывной прочности.

После измерения диаметра рамка с испытуемым образцом закреплялась в зажимах испытательной машины и разрезалась. На закрепленное в зажимах волокно подавалась механическая нагрузка со скоростью 1.3 мм/мин (машина FM-27) либо со скоростью 1.00 мм/мин (установка Instron 5944). Результаты измерений записывались в координатах нагрузка-удлинение. Исходя из экспериментальных данных, были определены значения разрывной нагрузки и рассчитаны значения разрывной прочности для каждого отдельного волокна.

Набор экспериментальных значений разрывной прочности для каждого типа волокон был обработан при помощи программного пакета Mathcad, версии 14.0.0.163, с использованием распределения Вейбулла. Для каждого образца экспериментальные значения прочности располагаются в порядке возрастания. Затем для каждого значения прочности определялась интегральная вероятность разрушения по формуле $P_i = \frac{i}{N+1}$, где i – порядковый номер текущего значения вероятности, а N – количество значений в выборке. Далее экспериментальные данные были аппроксимированы с использованием двухпараметрического одномодального и бимодального распределения Вейбулла. Одномодальное распределение Вейбулла (разрушение волокна при разрыве вызывает один тип дефектов, например, неоднородности на поверхности волокна), описывается следующей формулой:

$$F_1(x, \sigma, m) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{x}{\sigma}\right)^m\right) \quad (2)$$

где σ – характеристическая прочность, m – модуль Вейбулла. Характеристическая прочность показывает, при какой нагрузке разрушится 62.3 % всех волокон в выборке. Модуль Вейбулла характеризует ширину моды.

ГЛАВА 3. СВОЙСТВА БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА С ОКСИДНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

3.1 Влияние термообработки на свойства исходного базальтового волокна

Нанесение защитных покрытий на базальтовое волокно, препятствующих его деградации в щелочных средах, с необходимостью включает стадию нагрева, поэтому изучение поведения базальтового волокна при нагревании требует специального рассмотрения. В литературе имеются сведения о влиянии термообработки на свойства базальтовых и стеклянных волокон [8], [12], [14], [15], [25], однако принимая во внимание тот факт, что свойства базальтовых волокон различного происхождения могут сильно отличаться друг от друга, были проведены эксперименты для изучения поведения базальтового волокна, используемого в настоящей работе (НПО «Вулкан»), при нагревании.

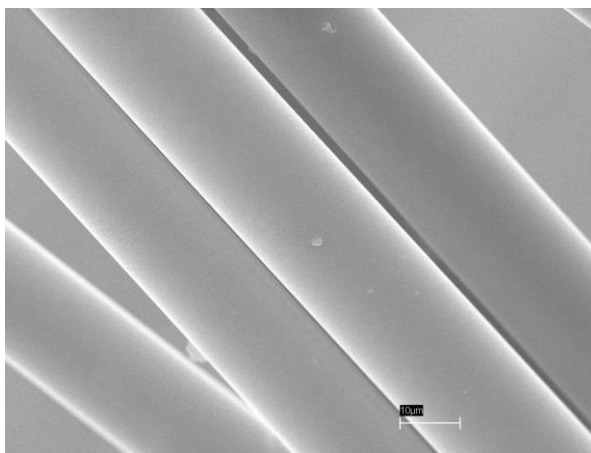


Рисунок 3.1 СЭМ снимок исходного базальтового волокна, используемого в настоящей работе.

На рисунке 3.1. представлен СЭМ снимок исходного базальтового волокна, используемого в настоящей работе. Как видно из этого рисунка, поверхность волокна очень гладкая, без каких-либо поверхностных неоднородностей. Для установления элементного состава волокна был проведен элементный микроанализ на разных филаментах одной партии волокна, а также на разных

участках одного и того же филамента. Усредненные данные приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Усредненный элементный состав поверхности базальтового волокна (по данным элементного микрозондового анализа).

Элемент	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	Mg	K	Ti
Содержание, масс. %	41 ± 5	25 ± 2	10,4 ± 0,4	8 ± 3	8 ± 1	3,0 ± 0,4	2,9 ± 0,2	0,9 ± 0,2	0,8 ± 0,2

Было установлено, что термообработка волокна на воздухе при температуре 500°C не вызывает существенных изменений морфологии (рисунок 3.2 а). Можно отметить лишь появление на поверхности волокна небольшого числа частиц, размером менее 200 нм. Нагревание волокна в вакууме при 500°C также не влияет на морфологию базальтового волокна (рисунок 3.1 б) Нагрев волокна на воздухе при более высоких температурах вызывает необратимые изменения в волокне. Во-первых, нагрев приводит к постепенному изменению цвета волокна. При температуре 700-800°C волокно начинает темнеть, а при температуре 1000°C становится кирпично-рыжим. Исследование потемневших волокон (T=800°C) с помощью СЭМ показало, что на поверхности волокна образовалось большое количество хорошо ограненных кристаллов размером не более 0.25 мкм (рисунок 3.2 в). Можно полагать, что изменение цвета волокна связано с окислением ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} [15]. Рентгенофазовый анализ отожженного на воздухе при 1000°C волокна показал образование фазы авгита $Ca(Mg,Fe,Al)Si_2O_6$ (рисунок 3.3). В рентгенограммах образцов, выдержанных при более низкой температуре, значительная часть пиков имеет интенсивность, сравнимую с фоном, поэтому идентификация фаз затруднена. Изменение цвета волокна на более темный,

вероятнее всего, связано с тем, что образующихся фаза авгита имеет темно-серый цвет, в отличие от серого цвета базальта.

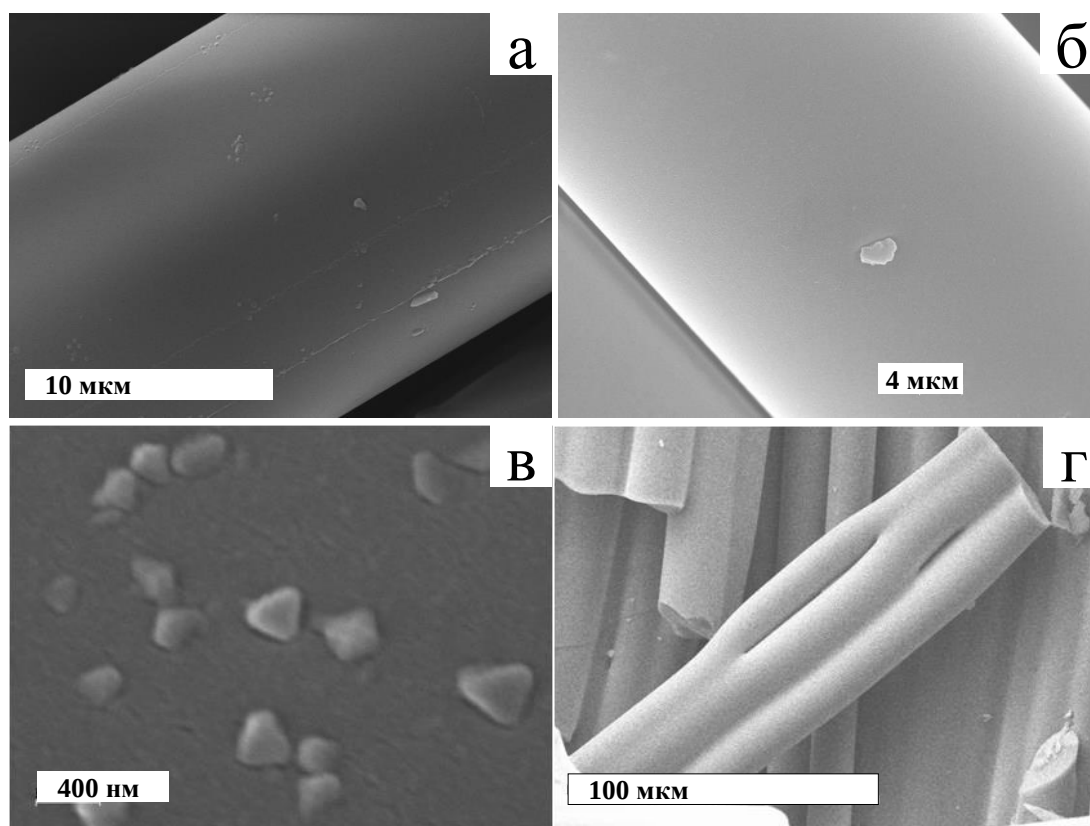


Рисунок 3.2. СЭМ снимки БВ после термообработки в течение 2 часов а – на воздухе при 500°C; б – в вакууме при 500°C; в – на воздухе при 800 °C; г – в вакууме при 800°C.

Во-вторых, нагревание волокна до температур выше 800°C приводит к его охрупчиванию и спеканию отдельных волокон друг с другом (рисунок 3.2 г). Отметим, что эта температура близка к температуре стеклования БВ [19]. Полученные данные хорошо согласуются с описанными в литературе наблюдениями [11], [14], [15], [17].

Таким образом, экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что нагревание волокна при температуре выше 500°C в кислородсодержащей атмосфере приводит к изменению морфологии волокна, фазовым превращениям, и к деградации его механических свойств.

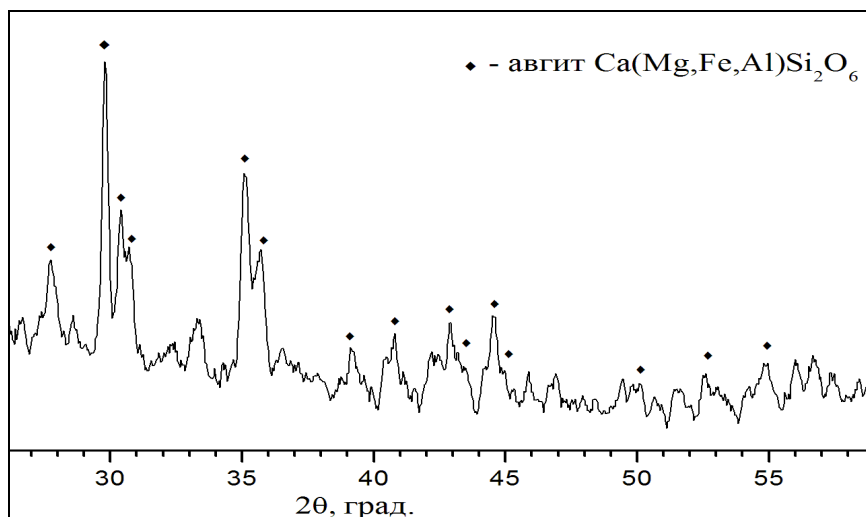


Рисунок 3.3. Рентгенограмма БВ после термообработки в течение 2 часов при 1000 °С на воздухе.

Как уже упоминалось в разделе 2.5, наличие в составе базальтового волокна катионов железа в разных степенях окисления дает возможность исследовать эту систему с помощью мессбауэровской спектроскопии для определения соотношения между формами железа. Следует отметить, что в связи с малыми поперечными размерами базальтового волокна (номинальный диаметр ~ 13 мкм), данные мессбауэровской спектроскопии следует рассматривать как некоторые усредненные данные по объему волокна. СЭМ снимки свидетельствуют о том, что после термообработки при высоких температурах волокно уже не является однородной системой (рисунок 3.2 а - в), при этом можно предположить, что соотношения между формами железа вблизи поверхности и в центральных областях волокна, по-видимому, различны.

На рисунке 3.4 приведен мессбауэровский спектр исходного базальтового волокна. Следует отметить, что мессбауэровский спектр раскладывается на два дублета. Один из этих дублетов имеет параметр (химический сдвиг), характерный для железа в степени окисления 2+, а другой - для железа в степени окисления 3+. Из анализа спектра также следует, что соотношение между формами $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

составляет 51:49, что свидетельствует о том, что половина атомов железа в составе базальтового волокна находится в окисленном состоянии. Присутствие только двух дублетов в спектре указывает на то, что все атомы Fe^{2+} , имеют одинаковое ближайшее окружение, точно так, как и все атомы Fe^{3+} имеют свое одинаковое ближайшее окружение.

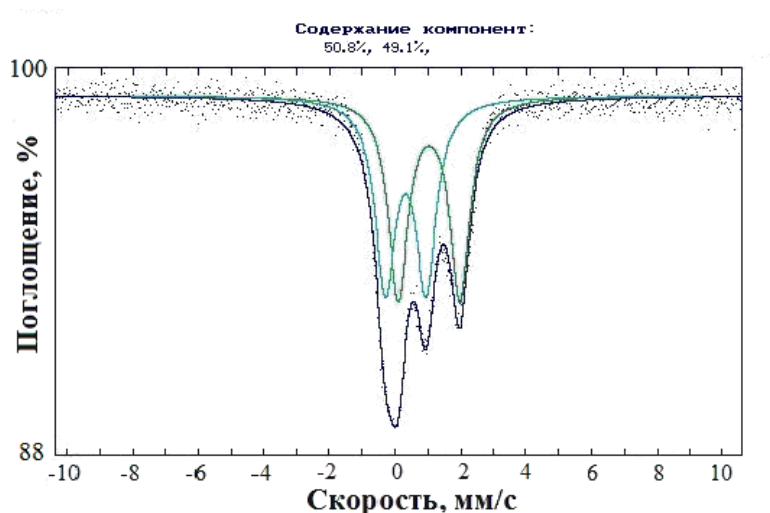
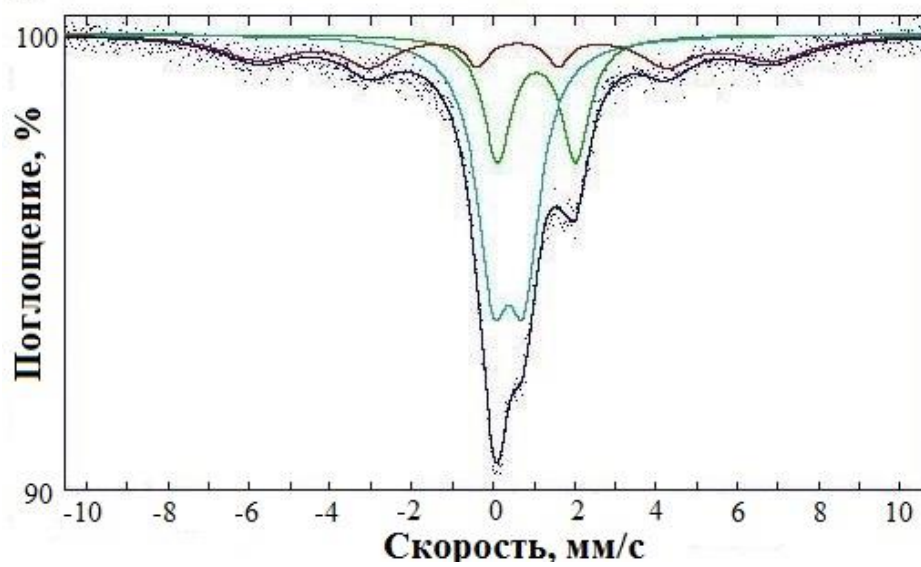
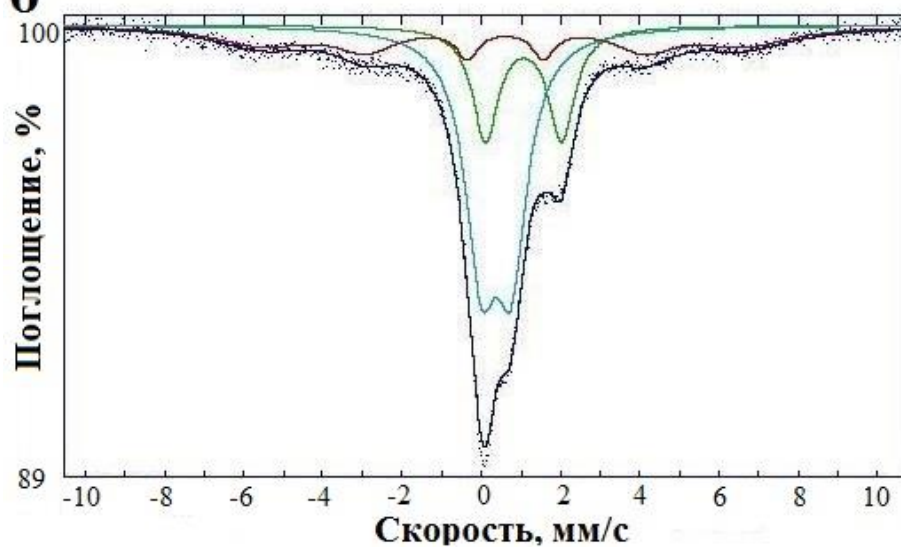


Рисунок 3.4. Мессбауэровский спектр исходного базальтового волокна

На рисунке 3.5 приведены мессбауэровские спектры базальтового волокна, прогретого на воздухе при температурах 800 и 1000°C в течение различного времени. В таблице 3.1 приведены численные данные по соотношению форм железа. Анализ этих данных указывает на окисление значительной части железа. Уже после 30 минут на воздухе при температуре 800°C (вблизи точки стеклования) в базальтовом волокне регистрируется 24% Fe^{2+} против 51% для исходного волокна. По истечении часа скорость окисления Fe^{2+} замедляется. По-видимому, при термообработке поверхностные слои базальтового волокна быстро окисляются, однако центральные области могут длительное время оставаться неизменными. Увеличение времени выдерживания увеличивает количество окисленного железа, но очень медленно, что говорит о кинетических затруднениях, связанных с замедлением диффузии реагентов к поверхности.

а**б**

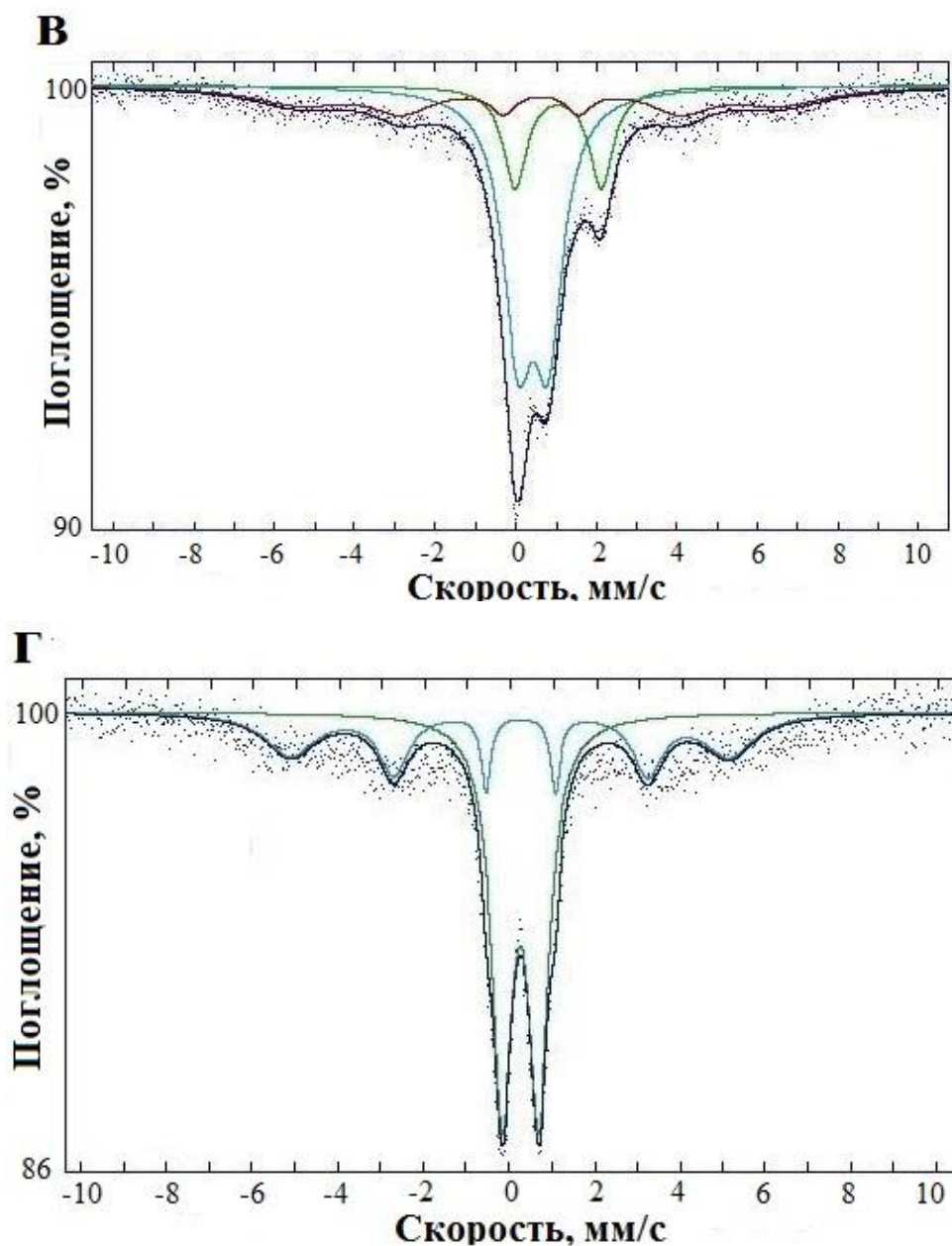


Рисунок 3.5. Мессбауэровские спектры БВ после термообработки: а – 800°C, 0.5 ч; б – 800°C, 1 ч; в – 800°C, 2 ч; г – 1000°C, 4 ч.

Другой не менее важной информацией о поведении базальтового волокна при термообработке, является появление секстета пиков на мессбауэровском спектре (рисунок 3.5 г). Появление секстета в спектре говорит о снятии вырождения с ядерных уровней, что возможно в случае взаимодействия с магнитной сверхтонкой структурой железа.

Таким образом, это может говорить о том, что Fe^{3+} находится в двух различных состояниях, в одном из которых оно входит в состав фазы, обладающей магнитными свойствами. Медленный рост количества Fe^{3+} обладающего сверхтонкой магнитной структурой, после термообработки в течение 30 минут, вероятно, связан с затруднением массопереноса железа из глубины волокна к поверхности, где нет факторов, ограничивающих формирование новой фазы [17].

Однако, повышение температуры до 1000°C значительно ускоряет окисление, позволяя полностью завершить процесс окисления Fe^{2+} за 4 часа. Тем не менее, этого времени недостаточно для полного перехода Fe^{3+} в новую (магнитную) фазу.

Таблица 3.2 Соотношение между формами железа после термообработки

Режим термической обработки БВ	Содержание Fe^{2+} , масс. %	Химический сдвиг Fe^{2+}	Содержание Fe^{3+} , масс. %	Химический сдвиг Fe^{3+}	Содержание магнитного Fe^{3+} , масс. %
800°C , 0,5 часа	24	1,06	49	0,37	27
800°C , 1 час	21	1,06	51	0,37	28
800°C , 2 часа	18	1,04	53	0,42	29
1000°C , 4 часа	-	-	62		38

Ключевую роль в окислении железа кислородом воздуха играет химическая адсорбция воды в виде гидроксил-ионов OH^- на поверхности силикатов и алюмосиликатов, которые составляют каркас базальтового волокна [23], [87]. На новообразованной поверхности базальтового волокна (например, сразу после вытягивания) существуют оборванные связи силикатного остова [88], [89]. При достаточной концентрации немостикового кислорода на поверхности, стекло, в том числе и базальтовое, является гидрофильным [90]. Немостиковый кислород на поверхности не компенсируется зарядом кремния и, следовательно, создает

сильное электростатическое поле, которое способствует взаимодействию поверхности волокна с H_2O . Адсорбция воды позволяет скомпенсировать разорванные связи, построив их до $\text{Si} - \text{O} - \text{H}$. Этот процесс энергетически выгоден и поэтому всегда протекает на воздухе. Согласно литературным данным, количество адсорбированных OH^- групп составляет 6.4 групп на 10 nm^2 [91]. При нагревании волокна на воздухе кислород из его состава вступает в реакцию с двумя близко расположенными OH^- группами и восстанавливается до воды, активируя тем самым кислород из гидроксильных групп, расположенных на поверхности волокна. Активный кислород далее окисляет Fe^{2+} до Fe^{3+} .

После термообработки базальтового волокна на воздухе происходит также перераспределение модификаторов (Ca, Na, K, Mg) по радиусу волокна. Так, в центральных областях содержание натрия, магния, кальция, железа, и алюминия уменьшается, а содержание калия - растет. Одновременно с этим в приповерхностном слое растут концентрации кальция, железа и магния. На рисунке 3.6 приведены данные элементного анализа областей базальтового волокна до (черный) и после (серый) термообработки при 550°C в течение 20 минут.

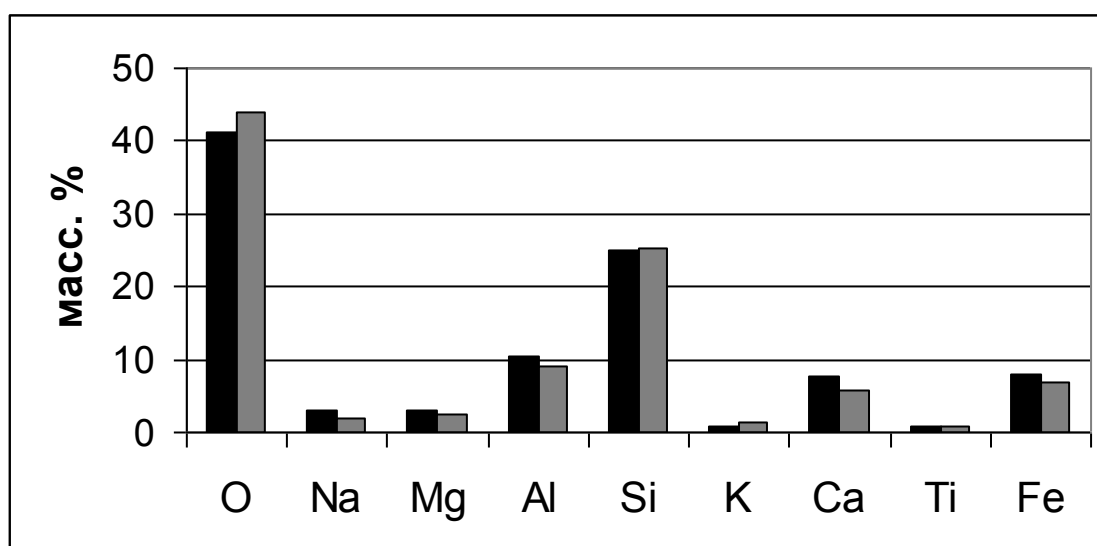


Рисунок 3.6 Элементный состав центральных областей базальтового волокна до (черные столбцы) и после (серые столбцы) термообработки.

В работах [14], [15] отмечено, что при термической обработке базальтового волокна происходят два процесса, оказывающие значительное влияние на физико-химические характеристики базальтового волокна. Первый процесс связан с окислением Fe^{2+} до Fe^{3+} , а второй процесс – с кристаллизацией аморфной фазы за счет повышения диффузионной подвижности при повышенных температурах. Второй процесс идет с заметной скоростью при температурах выше 600°C . Увеличение скорости диффузии ускоряет образование и рост кристаллов на поверхности волокна, где число дефектов, способных служить центрами кристаллизации, как правило, выше, чем в его объеме. После длительного выдерживания волокна при температуре 500°C в атмосфере аргона его средний диаметр, измеренный при помощи лазерной интерферометрии, уменьшился от 14 ± 2 мкм до 12 ± 2 мкм. В атмосфере лабораторного воздуха при прочих равных условиях диаметр волокна сократился еще значительно – до 11 ± 2 мкм. Уменьшение диаметра волокна, вероятно, связано с его кристаллизацией.

В таблице 3.3 приведены значения характеристической прочности базальтовых волокон на растяжение. Данные были обработаны по двухпараметрическому одномодальному распределению Вейбулла. Как видно из табл. 3.3, даже кратковременное нагревание исходного базальтового волокна в инертной атмосфере приводит к деградации его механических свойств. Еще более глубокая деградация наблюдается для волокон, подвергшихся нагреванию на воздухе. По-видимому, процессы кристаллизации и окисления, сопровождающие нагрев базальтового волокна, являются причиной значительного падения механической прочности индивидуальных волокон.

Таблица 3.3. Параметры Вейбулла базальтового волокна, исходного и нагретого до 500°C.

Тип волокна	Характеристическая прочность волокон на растяжение, σ , ГПа	Модуль Вейбулла
Исходное	4.5 ± 0.4	3.3
Нагретое при 500°C, 1 ч, аргон	2.4 ± 0.2	3.0
Нагретое 500°C, 1 ч, воздух	1.9 ± 0.2	2.8

Таким образом, термообработка базальтового волокна на воздухе сопровождается протеканием нескольких процессов, которые включают:

- перераспределение модификаторов (Ca, Na, K, Mg) по радиусу волокна, при этом в приповерхностном слое растут концентрации кальция и магния;
- изменение фазового состава волокна, образование на поверхности волокна фаз сложного состава;
- окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} ;
- изменение морфологии поверхности волокна, появление новообразований в виде хорошо ограненных кристаллов;
- потерю разрывной прочности волокон, обусловленную появлением на поверхности концентраторов напряжения.

Из полученных данных следует, что для уменьшения негативного влияния окислительной атмосферы на стабильность свойств волокна необходимо проводить процессы в инертной атмосфере. В этом случае происходит десорбция OH^- групп с поверхности базальтового волокна, что предотвращает процесс окисления. Снижению негативного влияния термообработки на свойства волокна способствует также уменьшение температуры и времени обработки. Полученные экспериментальные данные - отсутствие кристаллических новообразований на поверхности волокна и сохранение цвета волокна при термообработке в вакууме при невысоких ($\sim 500^\circ\text{C}$) температурах – подтверждают данную точку зрения и

позволяют рекомендовать эти условия как наиболее приемлемые для нанесения оксидных покрытий на базальтовые волокна.

3.2. Свойства базальтового волокна с покрытиями из диоксида циркония

3.2.1 Морфология покрытий из диоксида циркония на волокне

На рисунке 3.7 приведены электронно-микроскопические снимки базальтового волокна с однослойным покрытием из ZrO_2 , нанесенным из 0.1 М золя, после термообработки при температуре $550^{\circ}C$ в течение 30 минут в токе аргона. Покрытие не отслаивается. Оно состоит, преимущественно, из частиц вытянутой (цилиндрической) формы, расположенных перпендикулярно поверхности волокна. Диаметр частиц составляет ~ 100 нм, длина 300 – 400 нм. Толщина однослойного покрытия составляет 300 – 400 нм. Исследование поверхности показывает, что оно пористое.

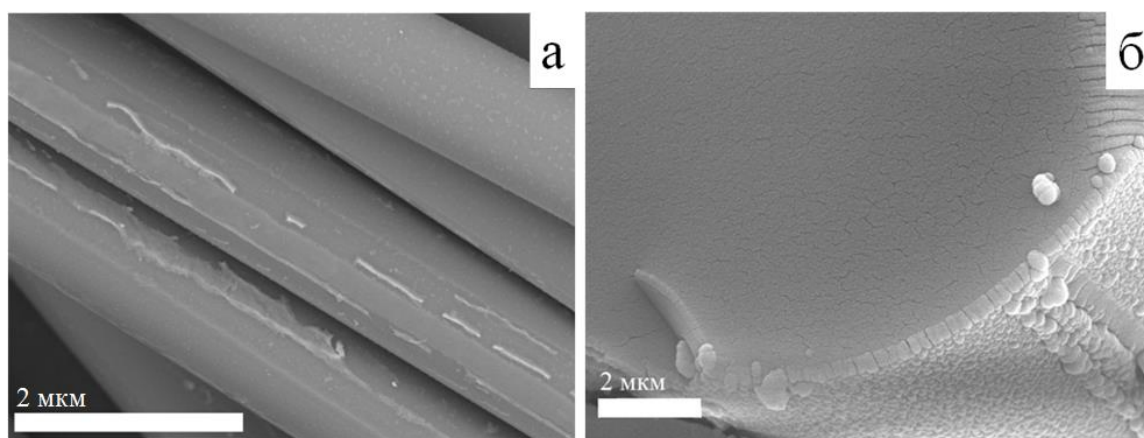


Рисунок 3.7. Покрытие из диоксида циркония, полученное из 0.1М золя, на базальтовом волокне: а – общий вид; б – сечение волокна

На поверхности волокна также наблюдаются частицы с размерами, значительно превышающими средние (рисунок 3.7 б), которые располагаются в

линию, образуя протяженные наросты вдоль оси волокна. Образование этих наростов связано с задержкой некоторого количества золя между близко расположенными отдельными волокнами. При дальнейшей термообработке это избыточное количество золя приводит к образованию подобных следов на поверхности волокна. Кроме протяженных дефектов, на поверхности наблюдаются также отдельные, достаточно крупные частицы, образовавшиеся в ходе агрегации частиц золя.

Образование наростов является характерной особенностью при нанесении покрытий одновременно на пучок волокон. Под действием сил поверхностного натяжения между близко расположенными волокнами задерживается некоторое количество золя, который после сушки и термической обработки остается в виде протяженных полос на поверхности (рисунок 3.8). При нанесении новых слоев происходит накопление подобных дефектов на поверхности. Этот недостаток золь-гель метода можно преодолеть, если наносить покрытия на отдельные волокна. В условиях промышленного производства это достаточно просто организовать, если осуществлять нанесение покрытий сразу после стадии вытягивания базальтовых волокон.

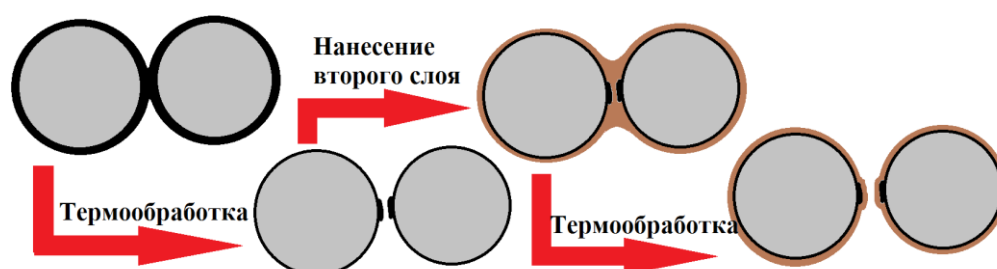


Рисунок 3.8. Схема образования поверхностных дефектов при формировании покрытий золь-гель методом.

Для одностадийного нанесения плотного ZrO_2 покрытия нами был предложен подход, основанный на известных литературных данных о том, что

увеличение концентрации исходного золя приводит к образованию более мелких ZrO_2 частиц [43], [44], [45], [46]. Была исследована зависимость морфологии покрытий из диоксида циркония на базальтовом волокне в зависимости от концентрации золя. На рисунке 3.9 приведены СЭМ снимки базальтового волокна с однослойным ZrO_2 покрытиями, полученными из 0.4, 0.6 и 1.0 М золей. Видно, что покрытия, хотя и имеют в целом гладкую поверхность, однако вдоль оси волокна наблюдаются протяженные дефекты – «мостики». Увеличение концентрации золя до 0.4 М и выше приводит к возрастанию вязкости, что, в свою очередь, способствует задерживанию золя между отдельными волокнами в бóльшей степени, чем при использовании 0.1 М золя. Анализ СЭМ снимков показывает, что покрытия, полученные из концентрированных золей, менее пористые, чем те, которые получены из 0.1 М золя (рисунок 3.10).

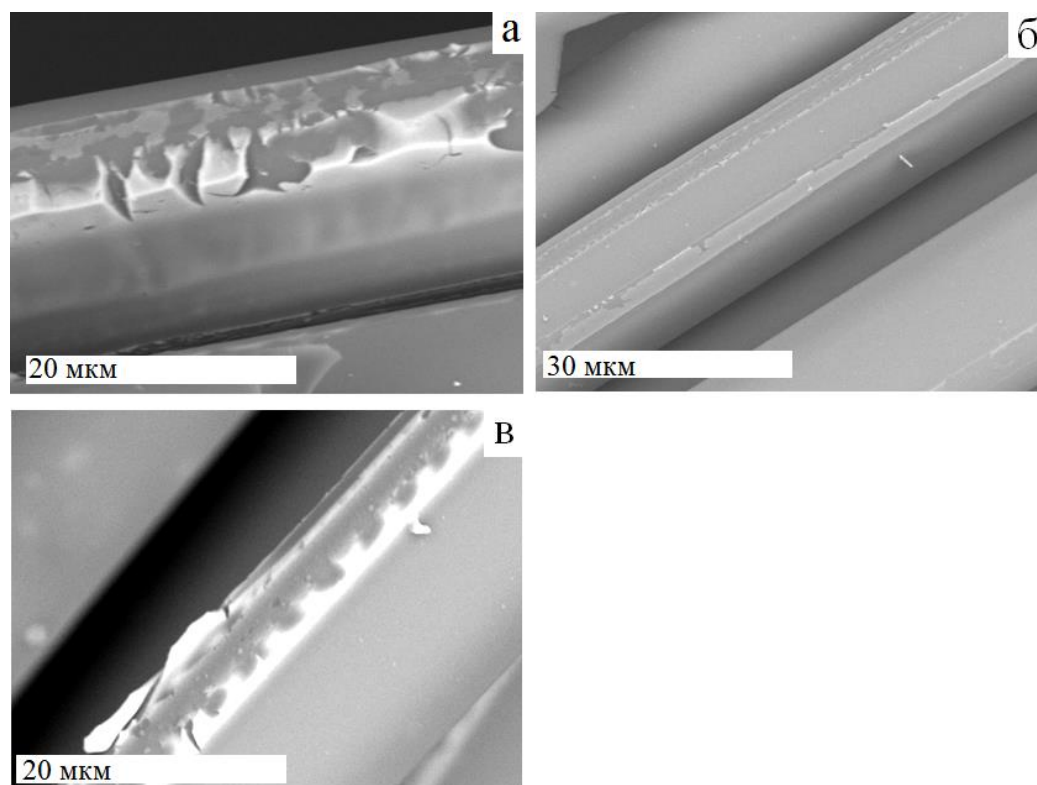


Рисунок 3.9. Однослойные покрытие из диоксида циркония на базальтовом волокне, полученные из золей с концентрацией циркония: а – 0.4 М золя; б – 0.6 М золя; в – 1.0 М золя.

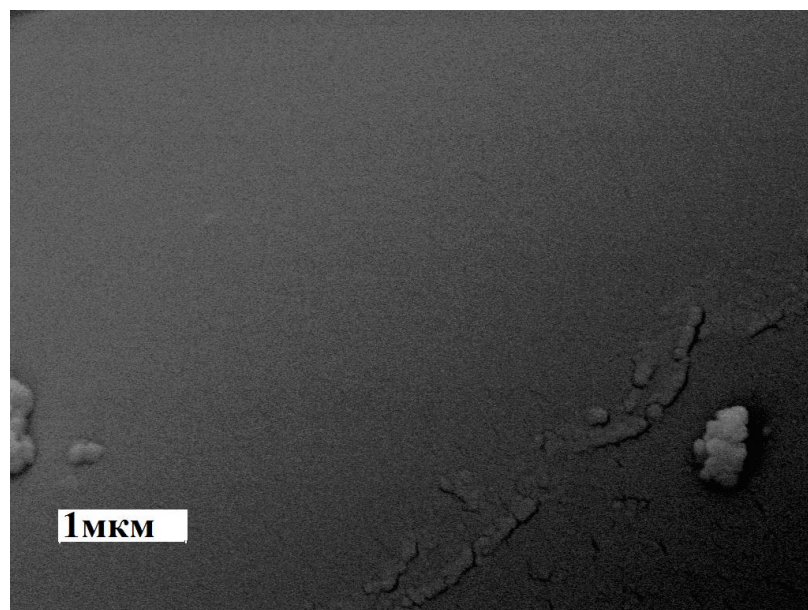


Рисунок 3.10 – СЭМ снимок поверхности базальтового волокна с однослойным ZrO_2 покрытием, полученным из 0.4 М золя.

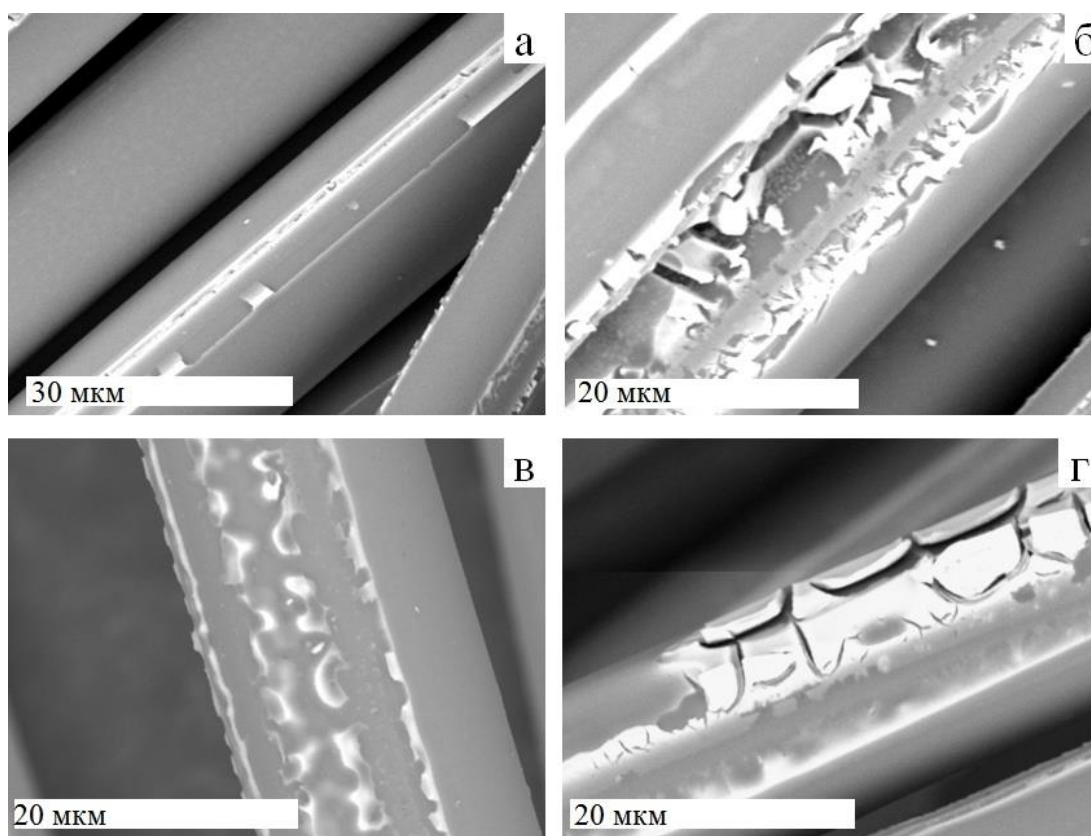


Рисунок 3.11. Двухслойные покрытия из диоксида циркония на базальтовом волокне, полученные из золь с концентрацией: а – 0.1 М; б – 0.4 М; в – 0.6 М; г – 1.0 М.

Нанесение второго слоя ZrO_2 покрытий, полученных из золей с различными концентрациями, с целью повышения щелочестойкости приводит не только к увеличению толщины покрытия, но и к образованию многочисленных протяженных дефектов на поверхности волокна (рисунок 3.11). Это стало результатом того, что «мостики», образовавшиеся при формировании первого слоя, в еще большей степени способствовали задерживанию золя при формировании второго слоя ZrO_2 .

3.2.2 Морфология покрытий из диоксида циркония на кварцевой пластинке

Как уже упоминалось выше, базальтовое волокно имеет небольшой диаметр, и, в связи с этим, высокую кривизну поверхности, поэтому представляет интерес изучить морфологические особенности ZrO_2 покрытия на плоской кварцевой подложке. Хотя кварцевое стекло и отличается по своим характеристикам от базальта, но поверхность кварцевого стекла лучше моделирует поверхность базальта, чем другие неспециализированные виды стекла.

На плоскую, предварительно очищенную и обезжиренную кварцевую пластинку была нанесена капля золя гидратированного диоксида циркония (0.4 М), который использовался для модификации поверхности базальтового волокна. Пластинка была высушена на воздухе, а затем нагрета в аргоне до $T = 550^\circ\text{C}$ в течение 20 мин.

Снимки различных участков поверхности кварцевой пластинки с покрытием представлены на рисунке 3.12. Как видно из обзорного снимка, существует три зоны с покрытием из диоксида циркония. В области, отмеченной цифрой 1 на рисунке 3.12 (край капли золя), происходит постепенное отслаивание покрытия от подложки, вплоть до полного его отделения. Во второй -

промежуточной - области (отмечена цифрой 2) покрытие из диоксида циркония находится в форме отдельных растрескавшихся участков. Эта зона формируется во время термообработки в результате быстрого испарения воды из золя, поэтому из золя не успевает сформироваться достаточно плотное покрытие с прочной связью с подложкой из кварца, в результате образуются усадочные трещины, количество которых по мере проведения термообработки возрастает. В третьей области (отмечена цифрой 3 на рисунке 3.12) покрытие достаточно плотное, хорошо сцеплено с подложкой. Ранее было показано, что при взаимодействии гидратированных частиц ZrO_2 золя с поверхностью SiC волокна, на которой, как известно, присутствует тонкий слой SiO_2 , образуются прочные $Zr - O - Si$ связи [92]. Анализ СЭМ снимка показывает, что в покрытии присутствует небольшое количество дефектов в виде незначительных трещин или отслоений. Наиболее вероятной причиной их образования является сохранившиеся после предварительной обработки неоднородности поверхности подложки, на которых началась кристаллизация.

На некоторые пластинки с ZrO_2 покрытием был нанесен второй слой покрытия. При этом еще до термообработки было отмечено, что на участках кварцевой пластинки, где было нанесено однослойное покрытие из ZrO_2 , золь не растекался, оставаясь в виде капель, что говорит о более слабом взаимодействии золя с покрытием из диоксида циркония. Анализ СЭМ снимков пластинок с двухслойным ZrO_2 покрытием (рисунок 3.13), прошедших через два цикла нанесения покрытия, показывает, что второй слой покрытия из диоксида циркония дискретен, сохранившиеся участки покрытия концентрируются в местах протяженных дефектов первого слоя.

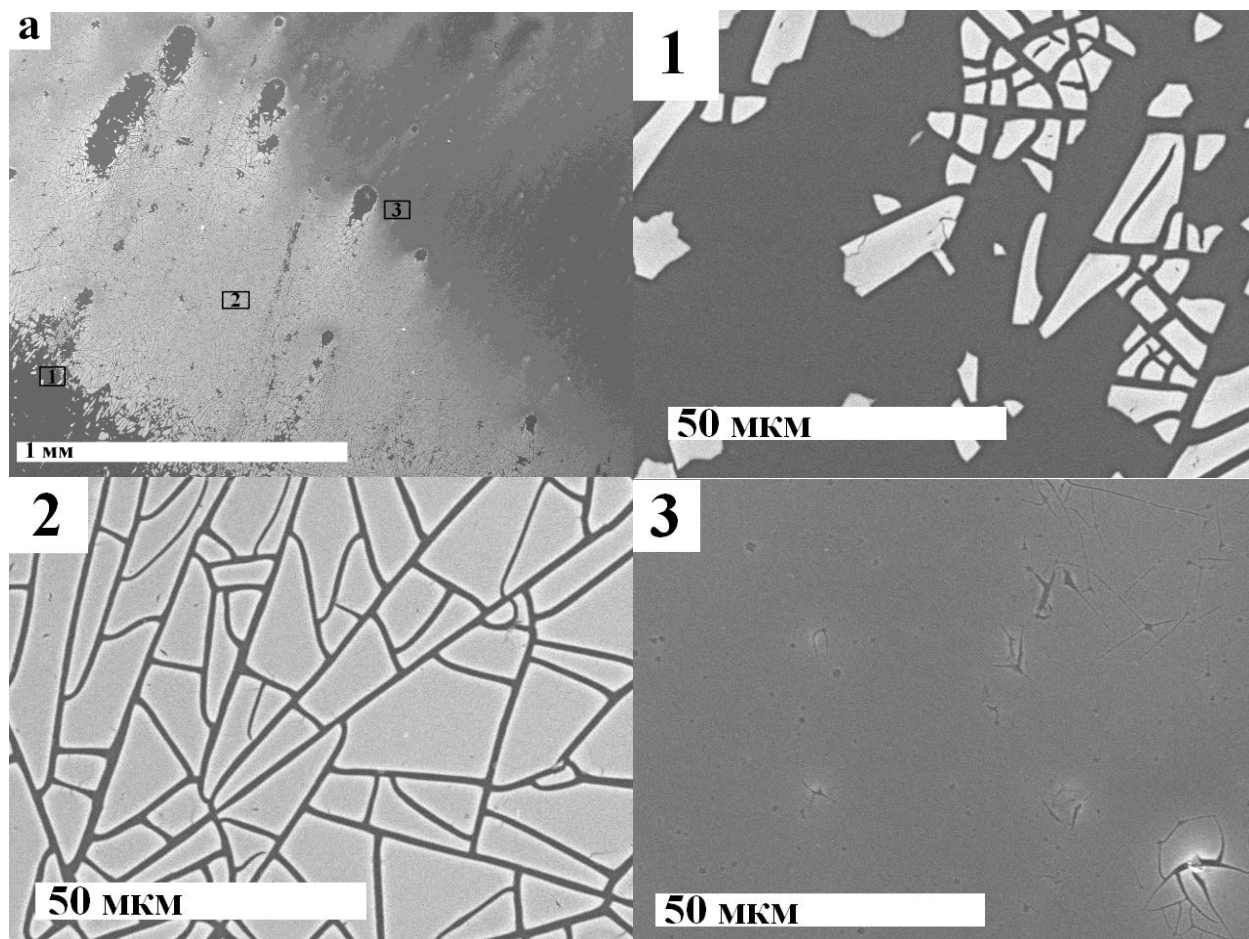


Рисунок 3.12. ZrO_2 покрытие на кварцевой подложке: зона 1; зона 2; зона 3.

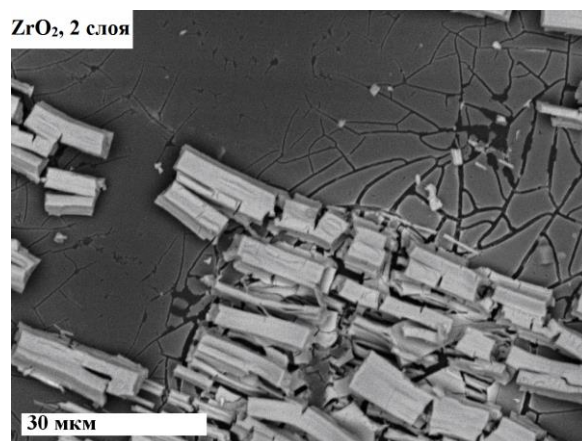


Рисунок 3.13. Двухслойное ZrO_2 покрытие на кварцевой подложке.

Данные, полученные из эксперимента с кварцевыми пластинками, позволяют заключить, что использование гидратированного золя диоксида циркония с соответствующей концентрацией и режимом термообработки дает

возможность получить достаточно равномерные, плотные покрытия, в которых практически отсутствуют поверхностные макродефекты – поры, трещины, наросты.

3.2.3 Фазовый состав покрытий

На рисунке 3.14 представлены рентгенограммы образцов базальтового волокна с однослойными и двухслойными покрытиями из диоксида циркония, полученными из 0.4 М золя. Как видно из рисунка, на рентгенограмме БВ с однослойным покрытием кроме широкого размытого пика, принадлежащего волокну, присутствует один малоинтенсивный пик, положение которого соответствует положению самого интенсивного пика тетрагональной фазы диоксида циркония, поэтому можно предположить, что однослойное покрытие состоит из тетрагонального диоксида циркония. Согласно данным РФА, двухслойное покрытие состоит из смеси тетрагонального и моноклинного циркония.

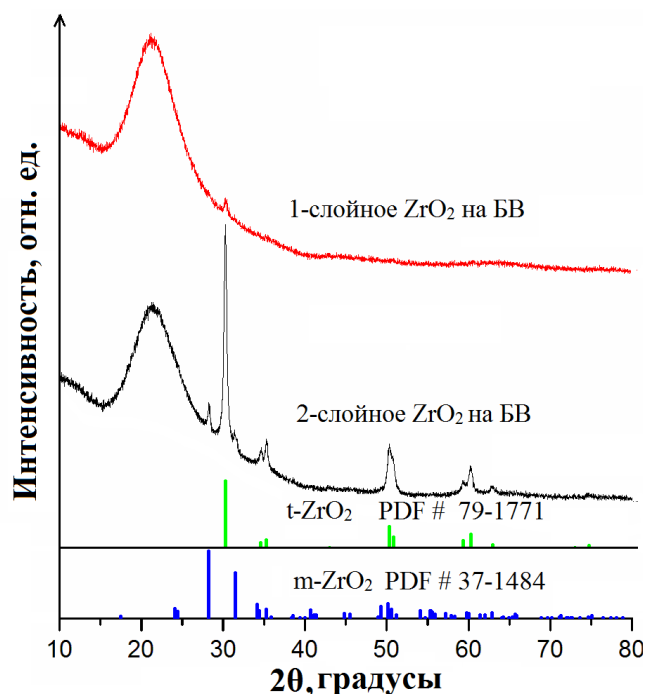


Рисунок 3.14. Рентгенограммы образцов базальтового волокна с покрытиями из диоксида циркония, полученными из 0.4 М золя.

Как уже было отмечено, повторение процедуры погружение-нагревание приводит к образованию ZrO_2 покрытия на БВ, состоящего из смеси t - и m - ZrO_2 . Стоит отметить, что прокаливание соответствующего ZrO_2 ксерогеля на воздухе приводит образованию только моноклинной фазы [93]. Наблюдение метастабильной тетрагональной модификации ниже температуры перехода моноклинной в тетрагональную модификацию $m \rightarrow t$ ($\sim 1200^\circ C$) было отмечено ранее [94], [95], [96], [97]. Как было показано, стабилизация t - ZrO_2 обусловлена присутствием кислородных вакансий, образующихся при удалении $-OH$ групп в процессе кристаллизации диоксида циркония из алкоксидных или цирконил-хлоридных растворов. Однако если термообработку соответствующих ксерогелей проводить в воздушной атмосфере, происходит заполнение кислородных вакансий, что способствует переходу метастабильной тетрагональной модификации в моноклинную. В число других факторов, способствующих стабилизации тетрагональной модификации, входит кристаллизация ZrO_2 в керамической матрице, например, в присутствии Al_2O_3 ; кристаллизация в виде покрытия на какой-нибудь подложке; кристаллизация в присутствии какой-либо фазы, например, углерода, как это наблюдалось для CVD ZrO_2 покрытий на SiC волокне [98], [99]. В этих случаях подложка, зерна матрицы или присутствие второй фазы ограничивают рост кристаллов t - ZrO_2 , которые не достигают критического размера и поэтому не претерпевают переход в моноклинную модификацию.

3.2.4 Механическая прочность базальтового волокна с покрытиями из диоксида циркония

Данные по механической прочности приведены в таблице 3.4. Анализ данных таблицы 3.4 показывает, что прочность базальтовых волокон после нанесения покрытий из диоксида циркония уменьшается примерно на 60%.

Таблица 3.4. Механическая прочность на растяжение, базальтового волокна с однослойным ZrO_2 покрытием, полученным из 0.4 М золя.

Тип волокна	Характеристическая прочность волокон на растяжение, σ , ГПа	Модуль Вейбулла, m
Исходное БВ	4.5 ± 0.4	3.3
БВ с ZrO_2 покрытием	1.9 ± 0.2	3.9

Снижение прочности связано, во-первых, с процессом кристаллизации базальтового стекла, которое может сопровождаться окислением двухвалентного железа. Другим фактором может быть наличие на поверхности пластичного низко модульного базальтового волокна жесткого и хрупкого керамического покрытия (ZrO_2), прочно сцепленного с ним.

На основе анализа полученных экспериментальных данных можно рассматривать однослойные ZrO_2 покрытия, полученные из золь с концентрациями 0.4 – 0.6 М, как наиболее перспективные.

3.3 Базальтовое волокно с покрытиями из диоксида титана

3.3.1 Морфология покрытий из диоксида титана

На рисунке 3.15 показаны характерные СЭМ снимки базальтового волокна с однослойными TiO_2 покрытиями, полученными из золь с концентрациями 0.02 и 0.8 М. Поверхность волокна с покрытием из золя с концентрацией 0.02 М гладкая, практически без видимых дефектов. С увеличением концентрации золя растет его вязкость [61], вследствие чего формируются протяженные дефекты-«мостики» (рисунок 3.15 б). Толщина TiO_2 покрытия, нанесенного из золя с концентрацией 0.8 М, достигает значений 400 ± 70 нм. Можно отметить, что это значение сравнимо с толщиной покрытий из диоксида циркония, полученных из золь с

концентрациями 0.4 – 0.6 М. После нанесения двухслойного TiO_2 покрытия количество неоднородностей на поверхности значительно увеличивается. При этом наблюдаются отслоение или растрескивание участков покрытия, что говорит о более слабой связи между вторым и первым слоем покрытия, чем между первым слоем и поверхностью базальтового волокна.

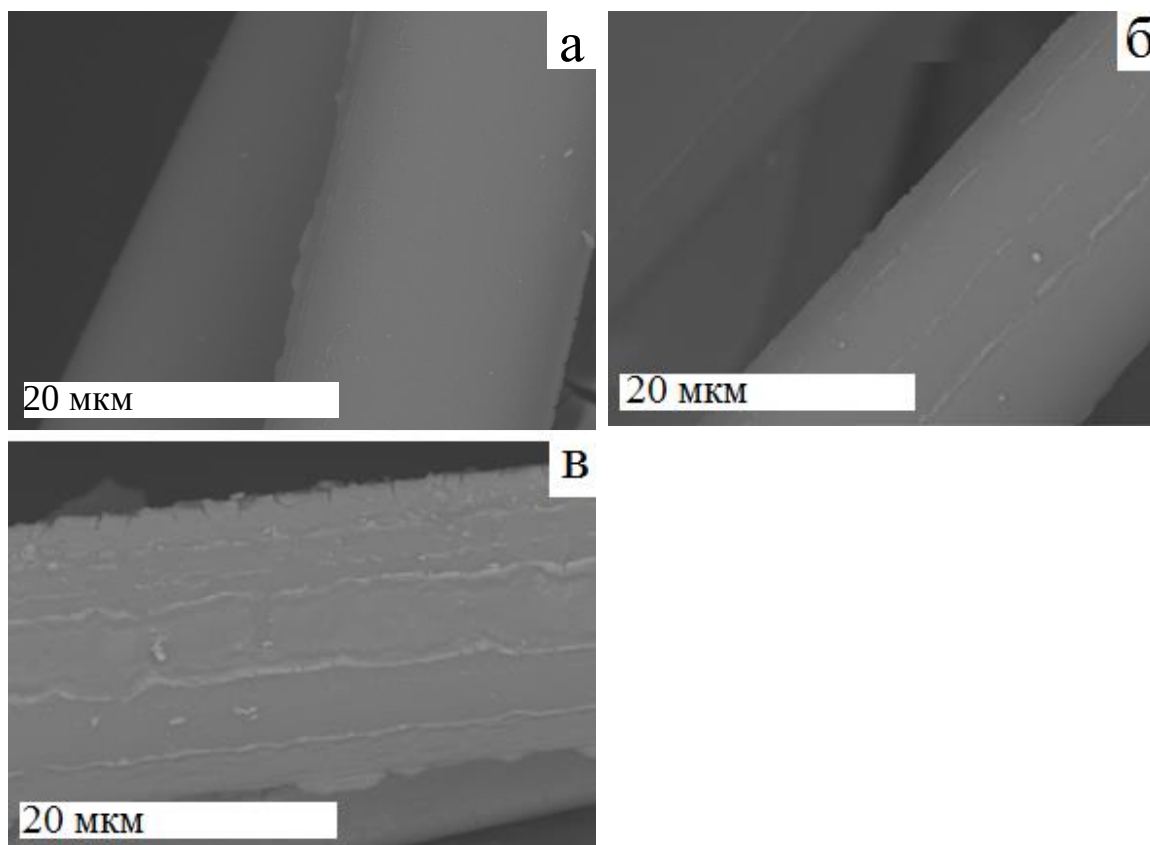


Рисунок 3.15. Базальтовое волокно с покрытием из диоксида титана: а – однослойное покрытие из золя с концентрацией 0.02 М; б – однослойное покрытие из золя с концентрацией 0.8 М; в – двухслойное покрытие из золя с концентрацией 0.8 М

Можно полагать, что покрытие из TiO_2 плотно удерживается на базальтовом волокне за счет формирования прочной связи с базальтовым волокном. Действительно, в литературе [100] имеются сведения о формировании достаточно прочной связи Ti-O-Si в ходе термических превращений «золь-гель-

ксерогель» в системе TiO_2 - SiO_2 . Было установлено, что при низких температурах (200 - 480°C) в системе содержится большое количество Ti-OH и Si-OH групп, которые при последующей термической обработке реагируют друг с другом с потерей H_2O . При повышении температуры (550°C и выше) начинается формирование кристаллического диоксида титана в виде анатаза.

3.3.2 Фазовый состав покрытий

На рисунке 3.16 а представлены данные рентгенофазового анализа порошка, полученного при прокаливании в аргоне при 550°C в течение 20 мин. ксерогеля, приготовленного из золя диоксида титана с концентрацией 0.8 М. Согласно данным РФА, продукт однофазный и состоит из анатаза. На рисунке 3.16 б представлены данные рентгенофазового анализа волокна с покрытием, приготовленным из того же самого золя в аналогичных условиях. Сравнительный анализ показывает, что рентгенограммы отличаются. В рентгенограмме волокна с покрытием присутствуют пики, которые можно отнести к фазе рутила.

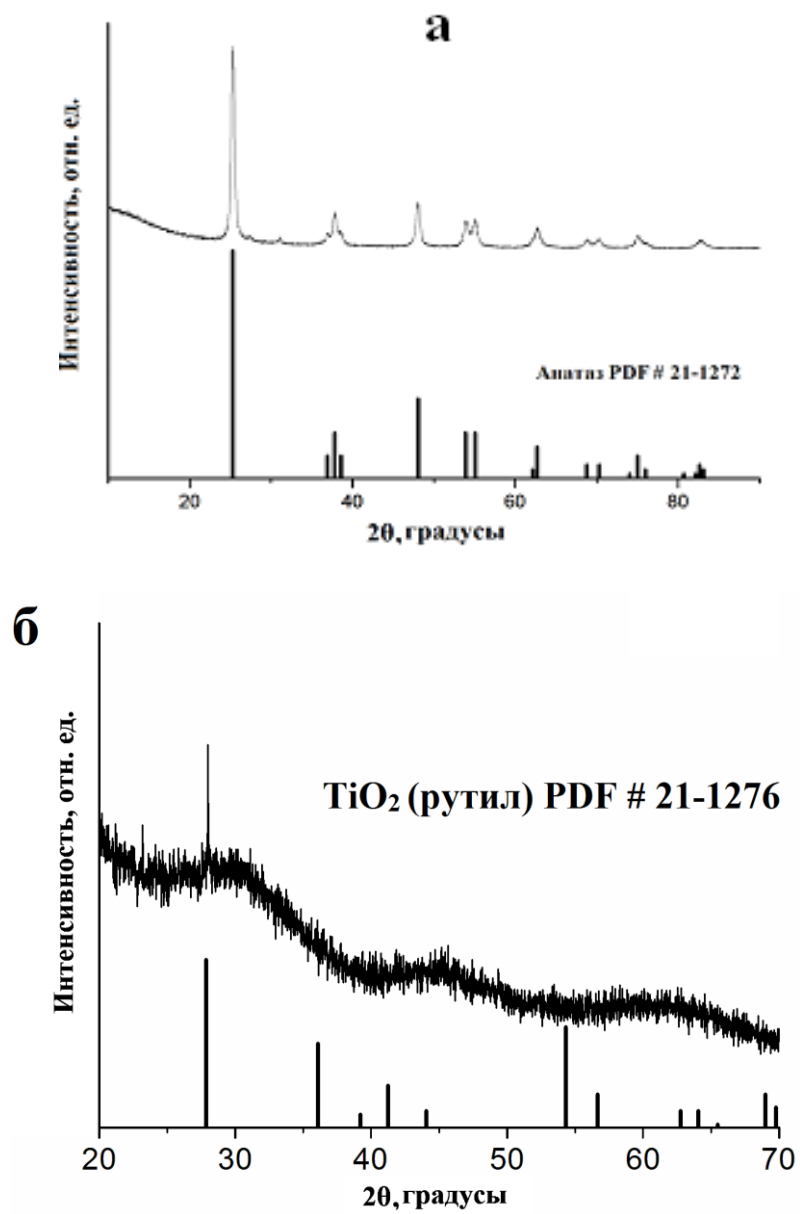


Рисунок 3.16. – Рентгенограммы порошка (а), полученного при прокаливании ксерогеля, и волокна с покрытием (б), полученного из золя с концентрацией 0.8 М.

3.3.3 Механическая прочность волокна на растяжение базальтового волокна с покрытиями из диоксида титана

Измерение прочности на разрыв волокна с TiO_2 покрытием, нанесенным из золя с концентрацией 0.8 М, показало, что его характеристическая прочность снижается на 43-47 % (Таблица 3.5). Нанесение второго слоя покрытия на волокно, как и в случае с нанесением второго слоя покрытия из диоксида циркония, приводит к значительной деградации механической прочности и снижению гибкости волокна. Разделение пучков волокон на отдельные нити без значительных повреждений осложнено.

Таблица 3.5. Механическая прочность на растяжение, базальтового волокна с TiO_2 покрытием.

	Характеристическая прочность, σ , ГПа	Модуль Вейбулла, m
Исходное БВ	$4.5 \pm 0,4$	3.3
БВ с покрытием TiO_2 , 1 слой (550 °С, 20 мин, аргон, золь 0.8М)	$2.5 \pm 0,2$	4.0
БВ с покрытием TiO_2 , 2 слоя (550 °С, 20 мин, аргон, золь 0.8М)	$1.2 \pm 0,1$	4.3

3.4. Базальтовое волокно с покрытиями из смешанных оксидов циркония и титана

С целью исследования возможности частичной замены более дорогостоящего ZrO_2 на TiO_2 были приготовлены комбинированные золи гидратированных диоксидов титана и циркония. Концентрация циркония в золях варьировалась от 0.1 М до 1.0 М, концентрация титана в золях варьировалась в интервале 0.1 М - 0.8 М. Было обнаружено, что увеличение концентрации золя

гидратированного диоксида титана значительно уменьшает время стабильного существования золя, с шести месяцев до нескольких дней.

Рассмотрим характерные закономерности полученных золь-гель методом покрытий на примере серии комбинированных золь с постоянной концентрацией титана (0.2 М). Морфология покрытия, нанесенного из золя с концентрацией циркония/титана 0.1/0.2 М, представлена на рисунке 3.17. Поверхность гладкая, без значительных дефектов. Данные рентгенофазового анализа волокна с покрытием (рисунок 3.18 а) показывают, что покрытие состоит из $Zr_{0.33}Ti_{0.67}O_2$ (твердый раствор TiO_2 в ZrO_2 , так называемый шриланкит) и анатаза TiO_2 . При увеличении концентрации циркония в смешанном золе до 0.4 М ($Zr/Ti = 0.4/0.2$ М), формирующееся из золя покрытие состоит из титаната циркония $ZrTiO_4$ и имеет большое число неоднородностей в виде протяженных мостиков и наплывов, но его растрескивания или отслоения не обнаружено. Шриланкит и титанат циркония представляют собой твердые растворы $(Zr_{1-x}Ti_x)O_2$, где $x = 0,43-0,67$ [101]. Следует отметить, что несмотря на то, что в исходном золе концентрация диоксида циркония в два раза превышала концентрацию диоксида титана, в составе покрытия, полученного из такого золя, РФА не показал наличие диоксида циркония. Вряд ли этот результат можно объяснить присутствием в покрытии аморфного диоксида циркония, так как результаты элементного микроанализа свидетельствуют об отклонении соотношения Zr/Ti в покрытии от состава золя в сторону увеличения количества титана. Можно предположить, что отклонение соотношения циркония и титана в покрытии от такового в золе, используемом для нанесения покрытия, связано с различной реакционной способностью диоксидов титана и циркония по отношению к базальтовому волокну и к его основному компоненту – диоксиду кремния.

Другим, не менее интересным фактом является то, что из-за смешивания на молекулярном уровне температура образования твердого раствора $(Zr,Ti)O_2$ снижена на 600 – 700°C по сравнению с температурой образования титаната циркония из смеси твердых оксидов так называемым керамическим методом

[101]. Данные, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с литературными данными по синтезу титаната циркония из смешанных золь [102].

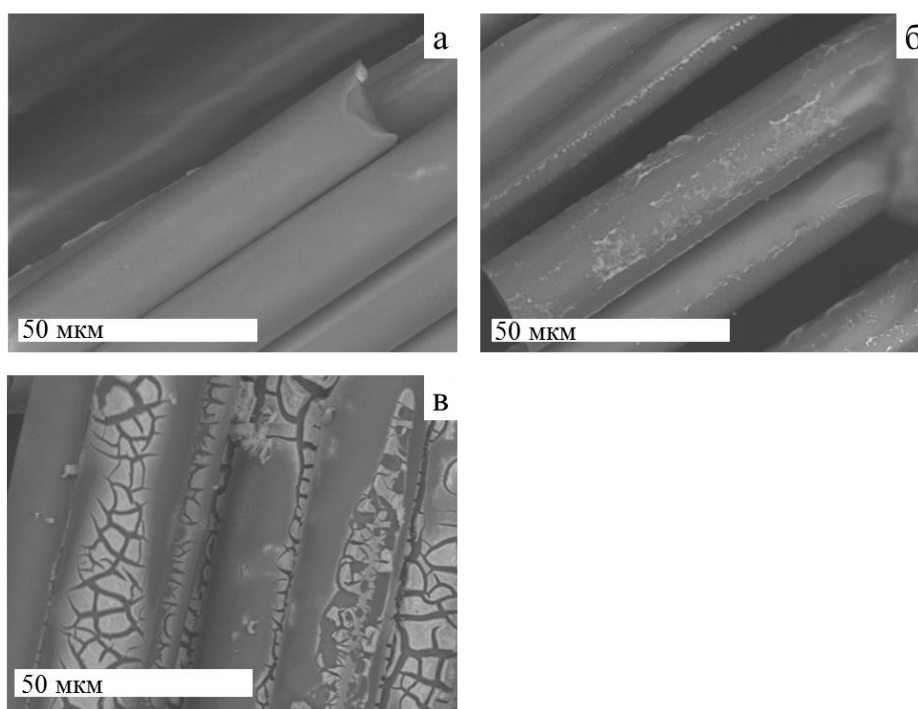


Рисунок. 3.17. Базальтовое волокно с покрытиями, полученными из смешанных золь с соотношениями Zr/Ti : а – 0.1 M/0.2 M; б – 0.4 M/ 0.2 M; в – 1.0 M/0.2 M.

Дальнейшее увеличение концентрации золя гидратированного диоксида циркония до 1.0 ($Zr/Ti = 1.0/0.2$ M) приводит к формированию толстого (до 1 - 2 мкм) покрытия, с большим количеством трещин и легко отслаивающегося от волокна. Согласно данным РФА (рисунок 3.17 в), это покрытие состоит из титаната циркония и моноклинного диоксида циркония.

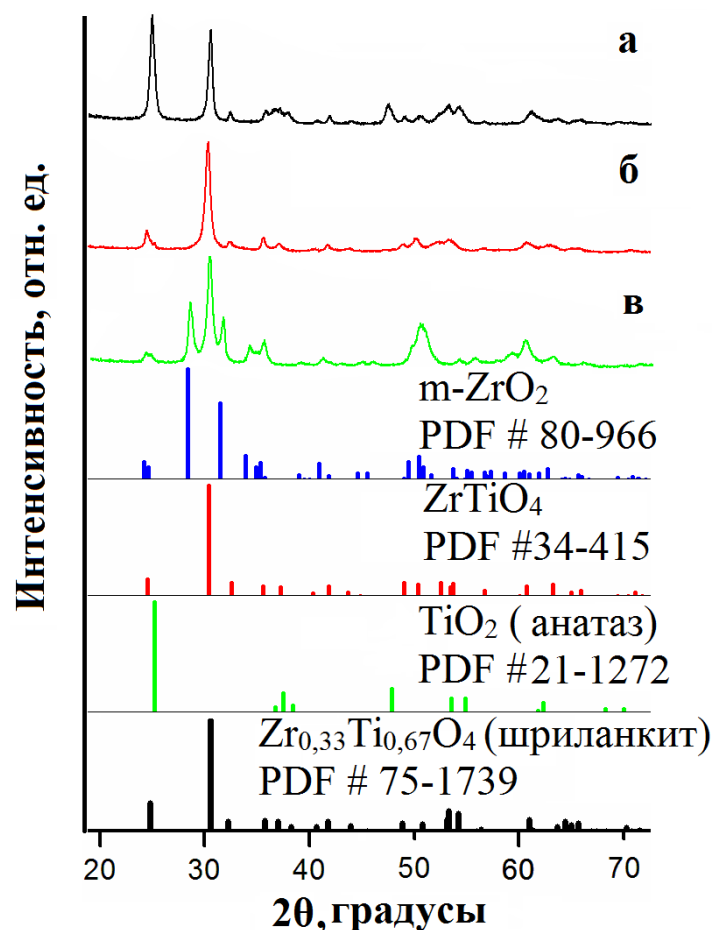


Рисунок 3.18. Рентгенограммы базальтового волокна с покрытиями из диоксида циркония/диоксид титана, полученных из смешанных золь: а – 0.1 М/0.2 М; б – 0.4 М/0.2 М; в – 1.0 М/0.2 М.

Таким образом, совокупность данных СЭМ и РФА позволяют сделать следующее заключение. Во-первых, при увеличении в смешанном золе концентрации циркония значительно увеличивается неоднородность покрытия. Во-вторых, фазовый состав полученных покрытий меняется в зависимости от соотношения циркония и титана в золях, из которых наносились покрытия. Соотношение циркония и титана в покрытии отличается от такового в золях, из которых наносилось покрытие.

Результаты данной главы опубликованы в следующих работах автора [103], [104], [105].

ГЛАВА 4. ДЕГРАДАЦИЯ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

4.1 Кинетика коррозии базальтового волокна

Для определения влияния щелочной среды на стекленные материалы применяется несколько различных подходов. Главным различием в этих подходах является характеристика, за которой ведется наблюдение. Одним из распространенных подходов к определению щелочестойкости вещества является измерение относительной потери массы после взаимодействия объекта исследования со щелочной средой. Так, предлагаемый в ГОСТ 10134.3-82 подход предполагает определение щелочестойкости стекла путем измерения потери массы на единицу поверхности исследуемого стекла после его кипячения в растворе щелочи. Этот подход имеет преимущество над измерением относительной потери массы, так как учитывает поверхность образца, и поэтому форма образца не имеет значения. Однако в случае достаточно мелкого порошка или волокна небольшого диаметра (меньше 100 мкм) нельзя не учитывать изменение площади поверхности по мере травления. Например, в случае растворения поверхностного слоя базальтового волокна и уменьшения его диаметра с 13 мкм до 11 мкм, площадь поверхности БВ уменьшится на ~15%, чем уже нельзя пренебрегать. Применение этого метода для базальтового или иного многокомпонентного стекловолокна не вполне корректно ещё и потому, что не учитывает разную скорость растворения компонентов волокна.

На рисунке 4.1 представлены зависимости изменения относительной массы базальтового волокна и волокна с ZrO_2 однослойным покрытием от времени пребывания в 2 М растворе гидроксида натрия (подробно методика описана в разделе 2.3 настоящей работы). Из рисунка видно, что в первый месяц травления кинетика травления незащищенного базальтового волокна хорошо описывается линейной зависимостью от времени $y = 0.72x$. Можно полагать, что происходит медленное, непрерывное растворение алюмосиликатного остова.

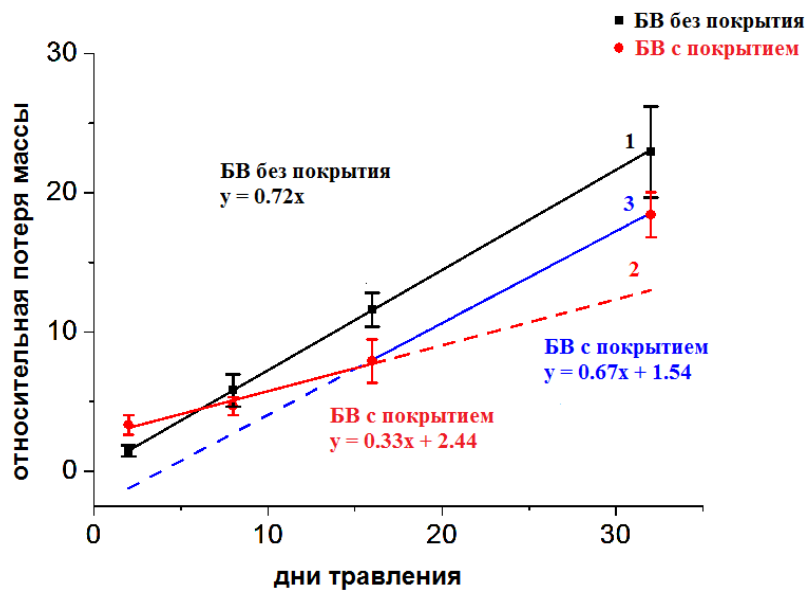


Рисунок 4.1 Кинетика коррозии базальтового волокна в 2 М растворе NaOH.

Более сложную зависимость имеет кинетика травления базальтового волокна с покрытием из диоксида циркония. Ее можно описать двумя зависимостями. В течение первых 16 дней травления скорость травления хорошо аппроксимируется прямой $y = 0.33x + 2.44$. Эта прямая лежит на графике ниже той, которая описывает поведение незащищенного волокна, поэтому можно полагать, что в первые две недели с начала травления покрытие выполняет свою защитную функцию. Однако в последующие две недели, как видно из рисунка 4.1, травление волокна с покрытием ускоряется (прямая 3 на рисунке 4.1). Следует также отметить, что в этот период времени травление происходит примерно с той же скоростью, что и травление незащищенного волокна. Согласно литературным данным [35] и данным настоящей работы (см. ниже раздел 4.2), 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, о чем и свидетельствует почти параллельный ход прямых 1 и 3 на рисунке 4.1.

4.2 Коррозия исходного базальтового волокна в щелочных растворах

Изучение морфологии поверхности базальтового волокна и исследование элементного и фазового состава до и после взаимодействия со щелочью позволяют выявить детали травления волокна в агрессивной среде и влияние на этот процесс нанесенных покрытий.

4.2.1 Коррозия в 2 М растворе NaOH

На рисунке 4.2 представлены СЭМ снимки базальтового волокна, выдержанного в щелочи в течение различного времени. Морфология поверхности базальтового волокна после 8-дневного его погружения в щелочь претерпевает значительные изменения. На этом этапе уже можно обнаружить коррозионный слой с помощью СЭМ анализа. С увеличением времени погружения (16 дней и более) становится хорошо заметным, что коррозионный слой состоит из двух подслоев. Первый, прилегающий к поверхности подслоя, состоит из частиц шестиугольной пластинчатой формы, направленных перпендикулярно к поверхности базальтового волокна (рисунок 4.3). Второй, внешний слой состоит из сферических частиц. С увеличением времени травления наблюдается рост размеров сферических частиц и их числа, а также увеличение толщины коррозионной оболочки. Можно отметить, что длительное (32 дня) травление приводит к коалесценции этих частиц в новообразования округлой формы. В некоторых случаях этот процесс сопровождается отслоением коррозионной оболочки. Через 64 дня выдерживания базальтового волокна в щелочном растворе количество волокон с отслоившейся коррозионной оболочкой значительно

увеличивается. Толщина коррозионной оболочки составляет 650-750 нм после 16 дней травления и увеличивается до 1.5 – 2 мкм после 64 дней травления.

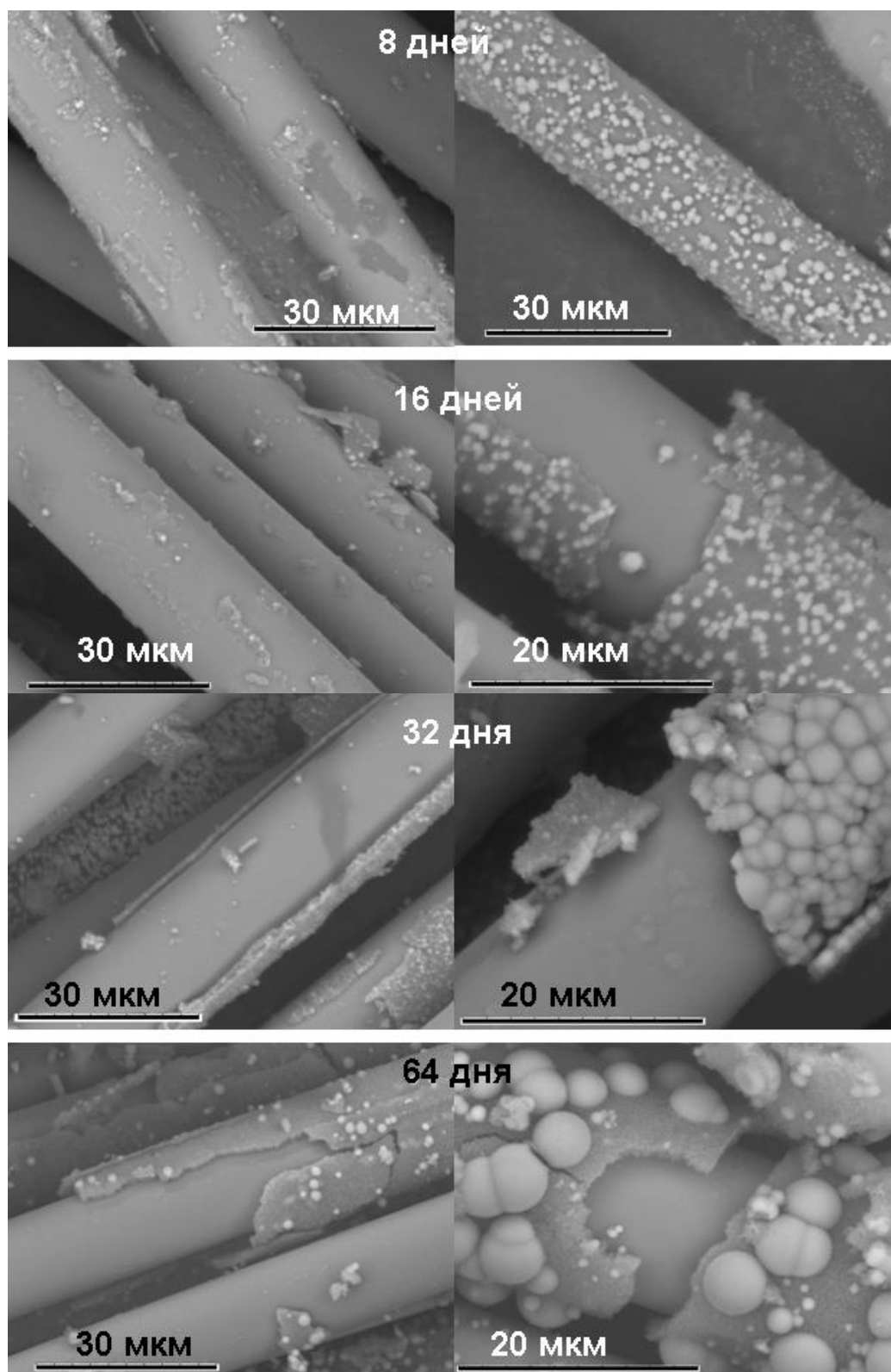


Рисунок 4.2. БВ без покрытия после травления в растворе гидроксида натрия.

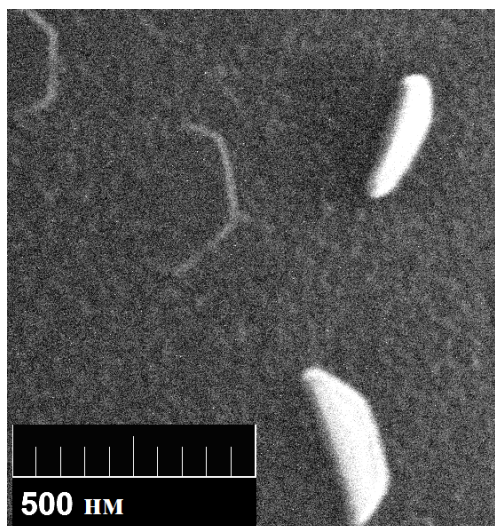


Рисунок 4.3. Шестиугольные пластинчатые частицы на БВ после травления в растворе гидроксида натрия

Изменения элементного состава поверхности волокон в зависимости от времени погружения в раствор щелочи были изучены с помощью элементного микроанализа. С этой целью был проведен тщательный отбор монофиламентов для анализа. Критерием отбора служили целостность пары «коррозионная оболочка – волокно» и репрезентативность морфологических признаков коррозионной оболочки для каждого образца. Состав был рассчитан с помощью измерения относительной интенсивности сигналов для каждого элемента в коррозионной оболочке. Было рассчитано среднее значение, по меньшей мере, из трех измерений. Результаты ЭДС анализа исследования поверхности волокон после 8 дней травления представлены на рисунке 4.4. Следует подчеркнуть, что эти результаты можно рассматривать лишь как оценочные. Тем не менее, общая тенденция заключается в том, что концентрации основных составляющих базальтового волокна – кремния и алюминия – уменьшаются. Напротив, концентрации железа и кальция – увеличиваются. Концентрации магния и титана слишком малы для обнаружения их ЭДС анализом, поэтому невозможно сделать какие-либо однозначные выводы об их поведении в ходе щелочного травления.

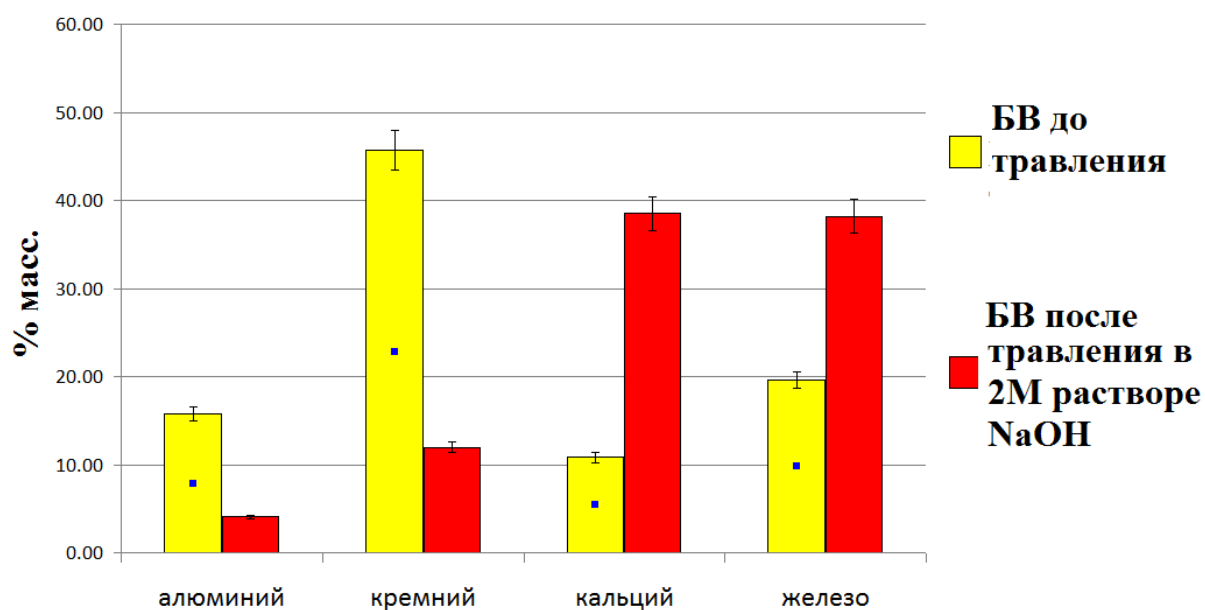


Рисунок 4.4. Результаты ЭДС анализа поверхности базальтового волокна без покрытия до и после травления (8 дней).

Для того чтобы определить фазовый состав базальтового волокна до и после травления, были использованы методы ИК спектроскопии и РФА. Можно отметить несколько причин, усложняющих интерпретацию ИК спектров и их сравнение с литературными данными для такого сорта образцов. Этими причинами являются, во-первых, сложный состав базальтового волокна, зависящий от месторождения, во-вторых, аморфное состояние волокна.

ИК спектры исходных волокон и волокон после погружения в щелочной раствор представлены на рисунке 4.5. Отнесения полос сведены в Таблицу 4.1. В области $1000 - 1200 \text{ см}^{-1}$ наблюдается группа очень интенсивных полос. Согласно данным [87], [106], полосы могут быть отнесены к валентным колебаниям Al – O – Si остова. В области $1400-1700 \text{ см}^{-1}$ присутствует группа полос средней интенсивности. Эти полосы можно приписать валентным колебаниям Me – O – H связей (здесь Me – металлы, входящие в состав волокна). В ИК спектре травленного волокна наблюдаются изменения интенсивностей полос, а именно, интенсивности в области $1000-1200 \text{ см}^{-1}$ уменьшаются. Наоборот, интенсивности в области $1400-1700 \text{ см}^{-1}$ увеличиваются. Можно полагать, что уменьшение

интенсивностей полос в области $1000 - 1200 \text{ см}^{-1}$ связано с растворением алюмосиликатного остова в приповерхностной области волокна, тогда как увеличение интенсивности полос в области $1400-1700 \text{ см}^{-1}$ связано с образованием гидроксидов металлов на поверхности волокна.

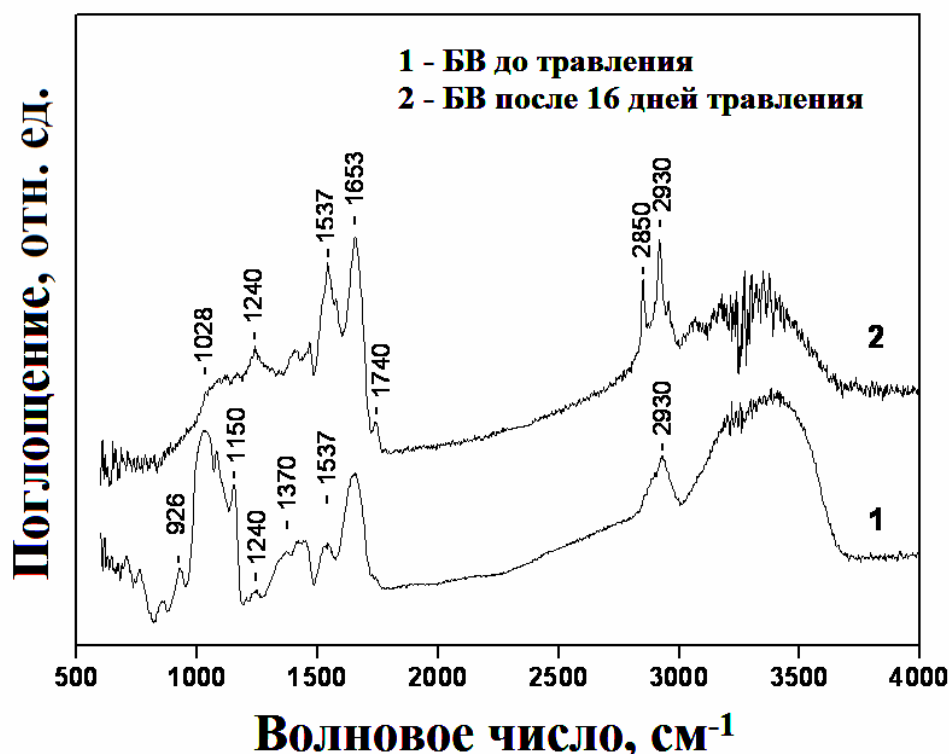


Рисунок 4.5. ИК спектры базальтового волокна: 1 – исходное волокно; 2 – после погружения в щелочной раствор.

В ИК спектре отслоившейся коррозионной оболочки присутствует очень интенсивная полоса $\sim 1450 \text{ см}^{-1}$. Ее можно отнести к валентному колебанию карбонатной группы. РФА подтверждает присутствие карбонатов натрия и гидроксокарбонатов железа в коррозионной оболочке (рисунок 4.6). Присутствие карбоната натрия может быть обусловлено неполнотой удаления при промывке. Отметим хорошее согласование данных ЭДС, ИК (рисунок 4.5) и РФА (рисунок 4.6) анализов.

Таблица 4.1 Экспериментальные данные ИК спектра базальтового волокна

Полоса, см ⁻¹	Связи
611	валентные колебания SiO ₄
705	ν_s (SiOSi)
857	ν_{as} (OSiO)
926	ν_{as} (SiOSi)
1027,1047,1150	ν_{as} (SiOSi)
1240	ν (TiO ₂)
1154	ν (AlO ₃ OH)
1450	ν (CO ₃ ²⁻)
1651	OH(γ) (H ₂ O)
3411	ν (OH)

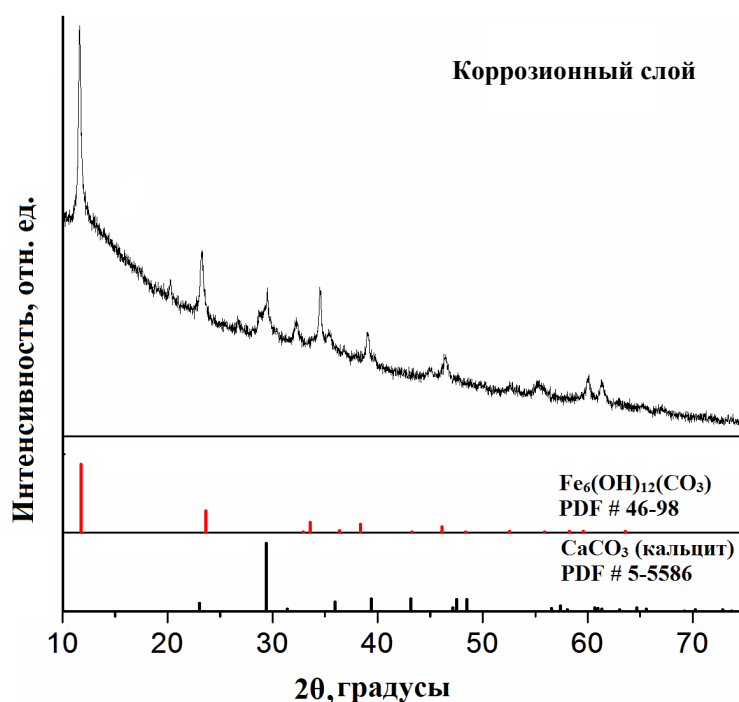


Рисунок 4.6. Рентгенограмма коррозионного слоя.

Таким образом, на основе данных СЭМ/ЭДС, РФА и ИК спектроскопии можно заключить, что коррозионная оболочка, образующаяся на исходном

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

4.2.2 Коррозия в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$

После травления исходного базальтового волокна в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в течение 16 дней, можно наблюдать два типа морфологических признаков на поверхности волокна, а именно, редко расположенные удлиненные кристаллы длиной 2-3 мкм и друзы игольчатых кристаллов (рисунок 4.7). По данным анализа СЭМ, как удлиненные новообразования, так и друзы состоят из плотно упакованных удлиненных пластинчатых кристаллов.

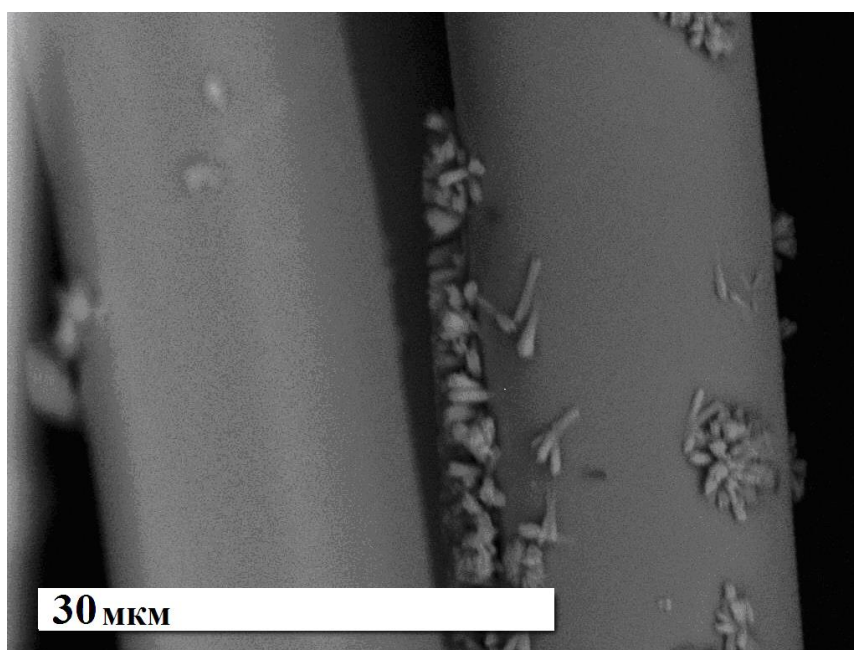


Рисунок 4.7. СЭМ снимок базальтового волокна после 16-дневного травления в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

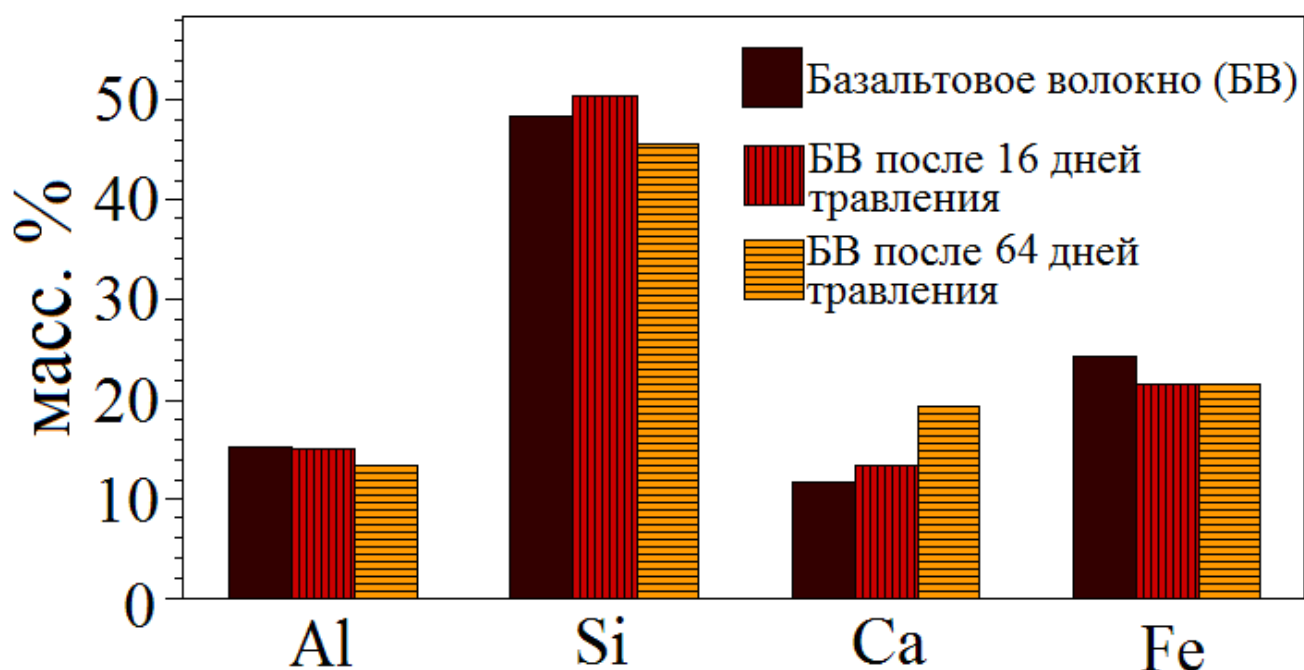


Рисунок 4.8. Нормализованные ЭДС данные, полученные с тех участков поверхности базальтового волокна, на которых не были обнаружены агрегаты игольчатых кристаллов после погружения волокна в насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 16 и 64 дня.

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 (рисунок 4.8). Можно напомнить, что, наоборот, в элементном составе исходного базальтового волокна после погружения его в раствор NaOH на 16 дней были обнаружены значительные изменения. Таким образом, базальтовое волокно травится раствором NaOH в большей степени, чем раствором гидроксида кальция из-за низкой концентрации последнего.

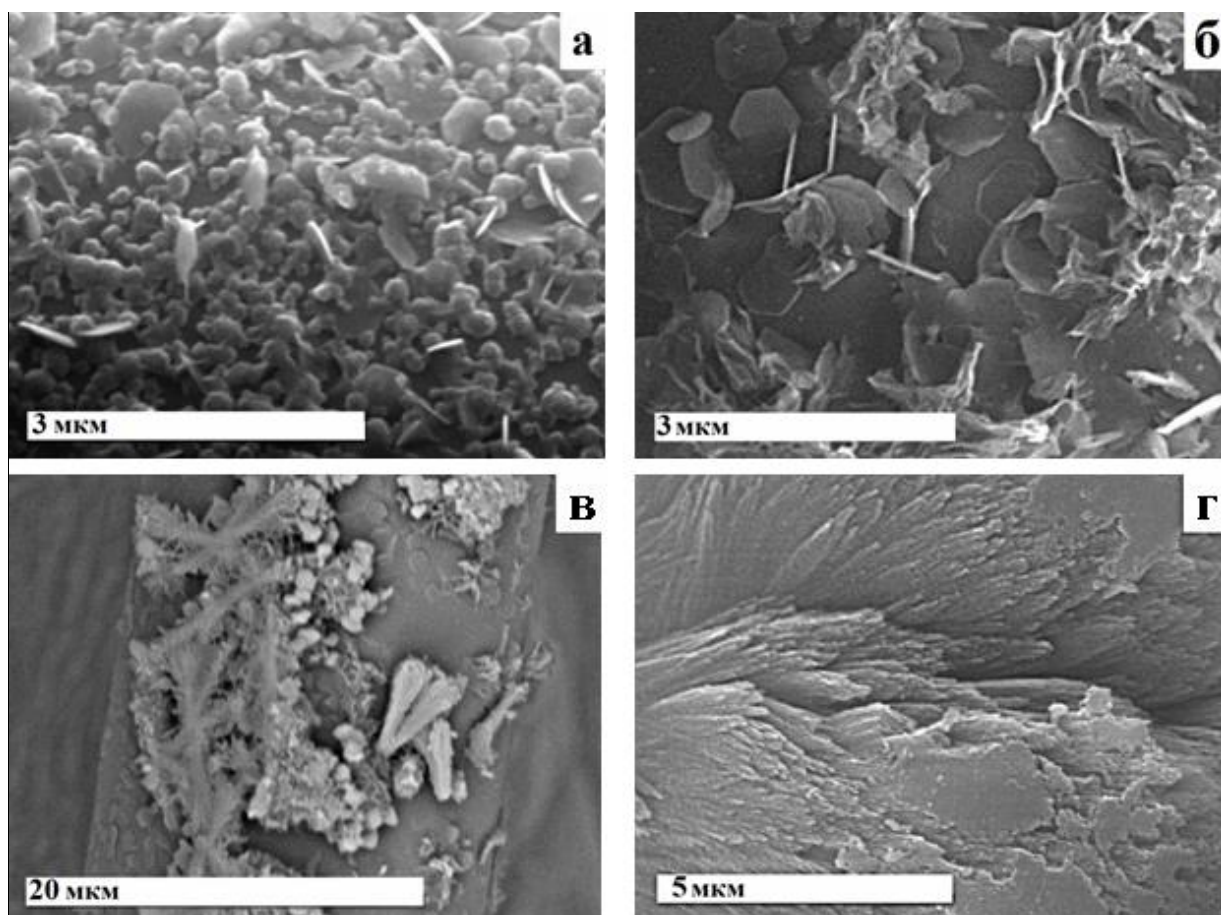


Рисунок 4.9. СЭМ снимки базальтового волокна после 64-дневного травления в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

СЭМ снимки базальтового волокна после 64-дневного травления в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ представлены на рисунке 4.9. Из рисунка видно, что количество новообразований с увеличением времени травления увеличивается. Большое количество округлых частиц покрывает почти всю поверхность волокна (рисунок 4.9 а). Аналогичную морфологию наблюдал Кога [107] для кальцита, который образовался в ходе реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с CO_2 в условиях 100% влажности. Наряду с частицами округлой формы на поверхности также присутствуют пластинчатые кристаллы гексагональной формы (рисунок 4.9 б) и цветкоподобные друзы. Друзы покрывают значительную часть поверхности волокна (рисунок 4.9 в). При большом увеличении можно заметить,

что эти друзы - поликристаллические (рисунок 4.9 г). Согласно РФА данным, фазовый состав коррозионной оболочки соответствует кальциту (рисунок 4.10). Никаких Fe-содержащих фаз методом РФА обнаружено не было. Однако некоторые морфологические признаки, а именно, пластинчатые гексагональные кристаллы, типичные для гидрокарбоната железа, образующегося при высоком рН, могут свидетельствовать об образовании этой фазы [108]. По-видимому, количество Fe-содержащей фазы на поверхности травленного базальтового волокна лежит ниже предела обнаружения РФА методом.

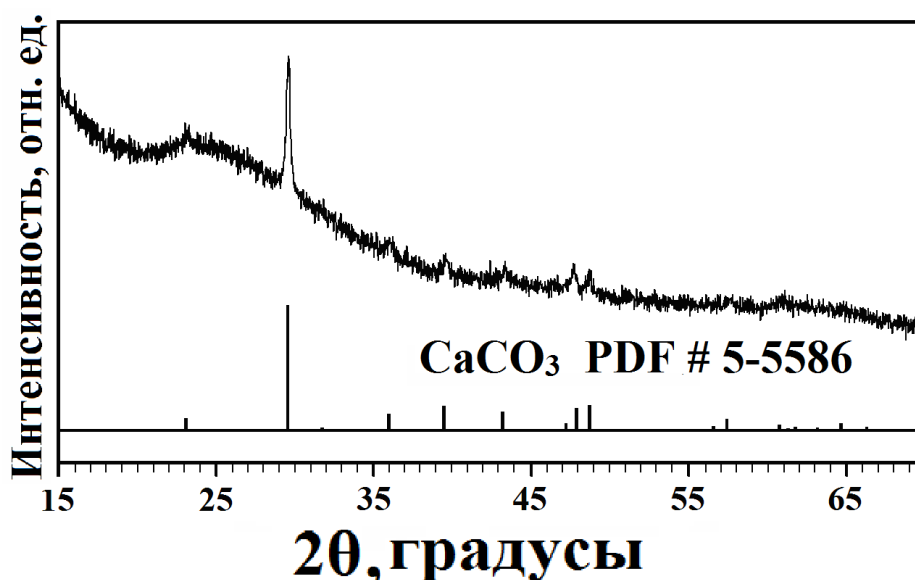


Рисунок 4.10. Рентгенограмма базальтового волокна после 64-дневного травления в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Длительное 64-дневное травление базальтового волокна в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сопровождается изменением элементного состава (рисунок 4.8), морфологии (рисунок 4.9), и фазового состава (рисунок 4.10). Как видно из рисунка 4.8, содержание Al и Si на поверхности базальтового волокна уменьшается, наоборот, содержание кальция увеличивается. Более 70% (масс.) Ca обнаружено в новообразованиях на поверхности после погружения волокна в раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Эти данные наряду с данными РФА свидетельствуют о том, что новообразования являются кальций-содержащей фазой, например, кальцитом CaCO_3 .

Происхождение кальцита на поверхности можно объяснить следующим образом. Газообразный CO_2 медленно проникает в пластиковые пакеты (несмотря на предпринятые меры предосторожности), растворяется в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и реагирует с ним, образуя CaCO_3 . Затем CaCO_3 осаждается в виде зародышей кристаллизации на поверхности базальтового волокна, возможно, в тех местах, в которых присутствуют какие-либо дефекты. Восстановление кальция в растворе происходит благодаря растворению новой порции базальтового волокна в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Дальнейший рост зародышей кальцита происходит в процессе растворения-осаждения. СЭМ анализ большого числа филаментов, подвергнутых травлению в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$, показал, что связывание коррозионной оболочки с ядром волокна ослабевает с увеличением времени травления. Как следствие, коррозионная оболочка отрывается от волокна.

Основные закономерности, обнаруженные в ходе длительного травления волокна в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$, аналогичны тем, которые были установлены для травления базальтового волокна в растворе NaOH . Так, показано, что травление БВ в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ протекает медленнее, чем в растворе NaOH . 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 пористости коррозионной оболочки.

4.3. Коррозия базальтового волокна с покрытиями из диоксида титана в растворах NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$

4.3.1 Коррозия в 2 М растворе NaOH

Электронно-микроскопическое исследование поверхности базальтового волокна с TiO_2 покрытием после погружения в 2М NaOH раствор на 16 дней показало, что щелочь оказывает негативное воздействие на морфологию поверхности (рисунок 4.11 а и б). Как следует из анализа многочисленных СЭМ

снимков, 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. Также наблюдается появление микротрещин на некоторых участках поверхности, особенно вблизи сферических образований и отслоение коррозионной оболочки (TiO_2 покрытие вместе с коррозионным слоем). Толщина отслоившейся коррозионной оболочки по данным СЭМ составила 0.7 – 1 мкм.

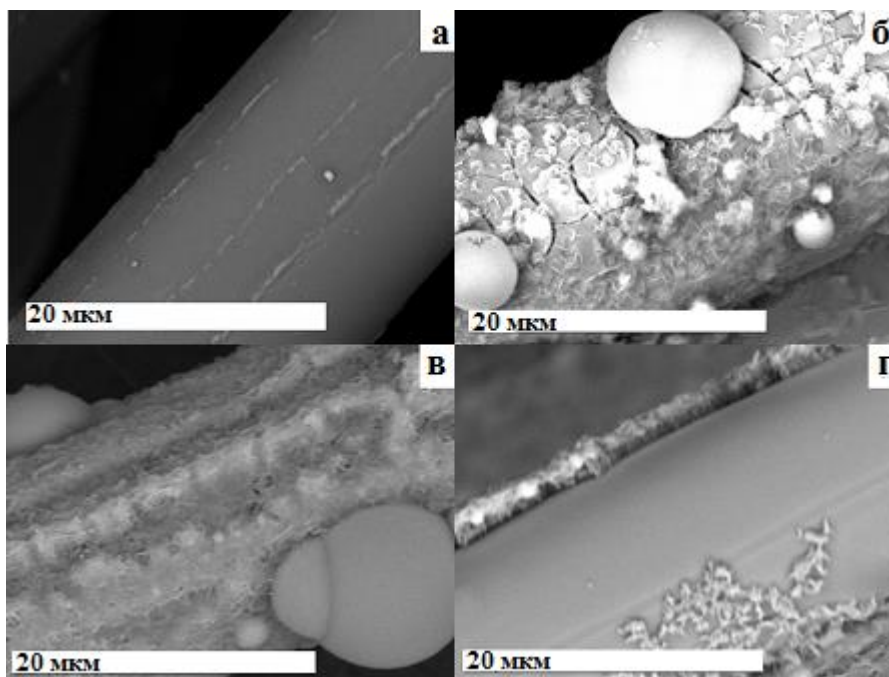


Рисунок 4.11. СЭМ снимки базальтовых волокон с TiO_2 покрытием до (а) и после погружения в 2М NaOH раствор на 16 (б) и 64 (в и г) дня, соответственно.

ЭДС анализ подтверждает основные выводы, сделанные на основе СЭМ наблюдений волокон с TiO_2 покрытием после химической атаки. Действительно, содержания железа и кальция меньше, чем те, которые были определены для травленого волокна без покрытия, в то время как содержание кремния и алюминия на травленном волокне с покрытием больше, по сравнению с таковыми для волокон без покрытия (рисунок 4.12). Это означает, что травление волокна с TiO_2 покрытием происходит в меньшей степени, чем исходного волокна в одних и тех же условиях. Следует отметить, что элементные составы, определенные с

поверхности под коррозионной оболочкой для TiO_2 –БВ и волокна без покрытия, совпадают, что указывает на то, что после отслоения коррозионной оболочки образуется ювенильная поверхность.

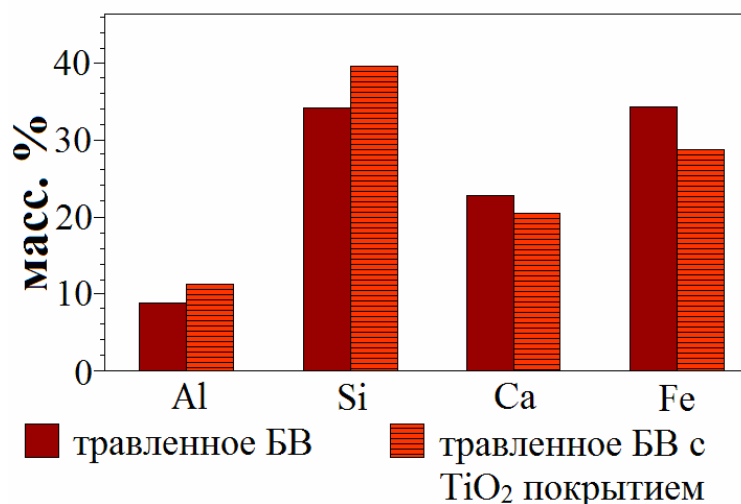


Рисунок 4.12. Нормализованные ЭДС данные исходного и TiO_2 -БВ после погружения в 2М раствор NaOH на 16 дней.

Длительное 64-дневное травление TiO_2 -БВ в NaOH растворе приводит к глубоким изменениям поверхностной морфологии (рисунок 4.12 с, d). Эти изменения аналогичны тем, которые ранее были описаны для волокна без покрытия после погружение его в NaOH раствор на 64 дня. Можно отметить, что пластинчатые кристаллы сливаются в почти непрерывный слой. Друзы кальцита собираются в большие глобулы. При этом толщина коррозионной оболочки достигает примерно 2 мкм. 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.

4.3.2 Коррозия в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Исследование морфологии большого числа базальтовых филаментов с TiO_2 покрытием после погружения в раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 16 дней показало отсутствие каких либо признаков коррозии, например, образования гексагональных пластинчатых кристаллов $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ (рисунок 4.13). Кристаллы кальцита на поверхности волокна с покрытием немногочисленны и наблюдались лишь на некоторых филаментах (рисунок 4.14), которые располагались на внешней части жгута волокон, погруженных в щелочную среду. Покрытие TiO_2 не отслаивается и остается хорошо связанным с волокном.

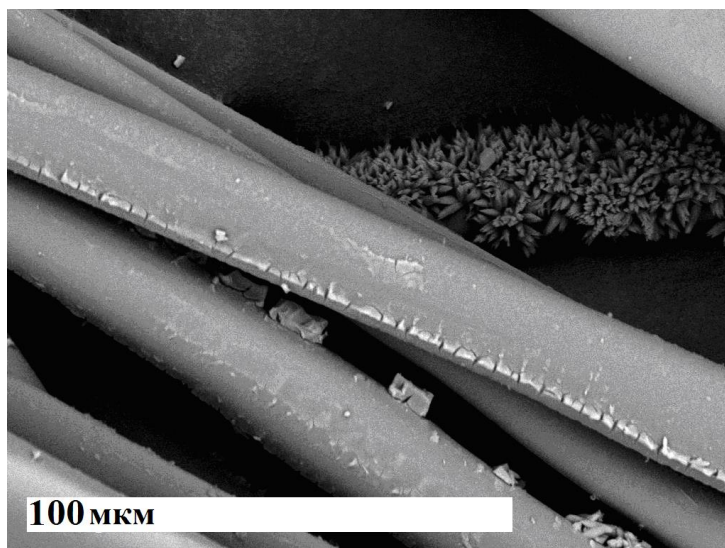


Рисунок 4.13. СЭМ снимки базальтового волокна с TiO_2 покрытием после погружения в раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 16 дней.

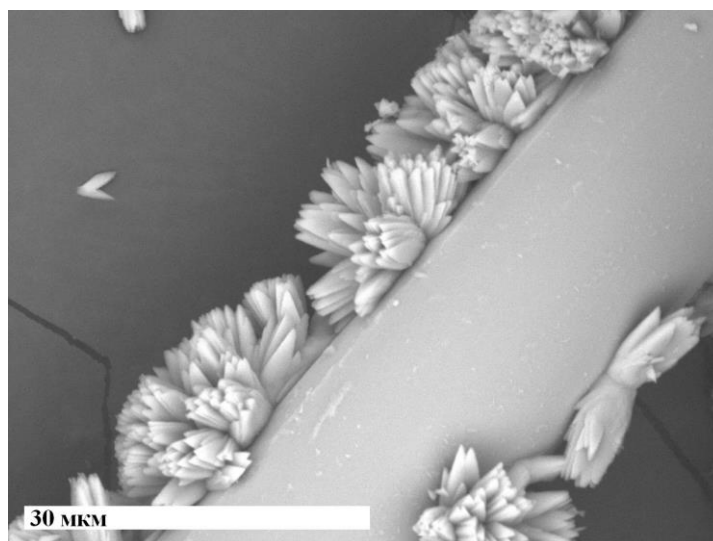


Рисунок 4.14. Кристаллы кальцита на поверхности базальтового волокна с TiO_2 покрытием после погружения в раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 16 дней.

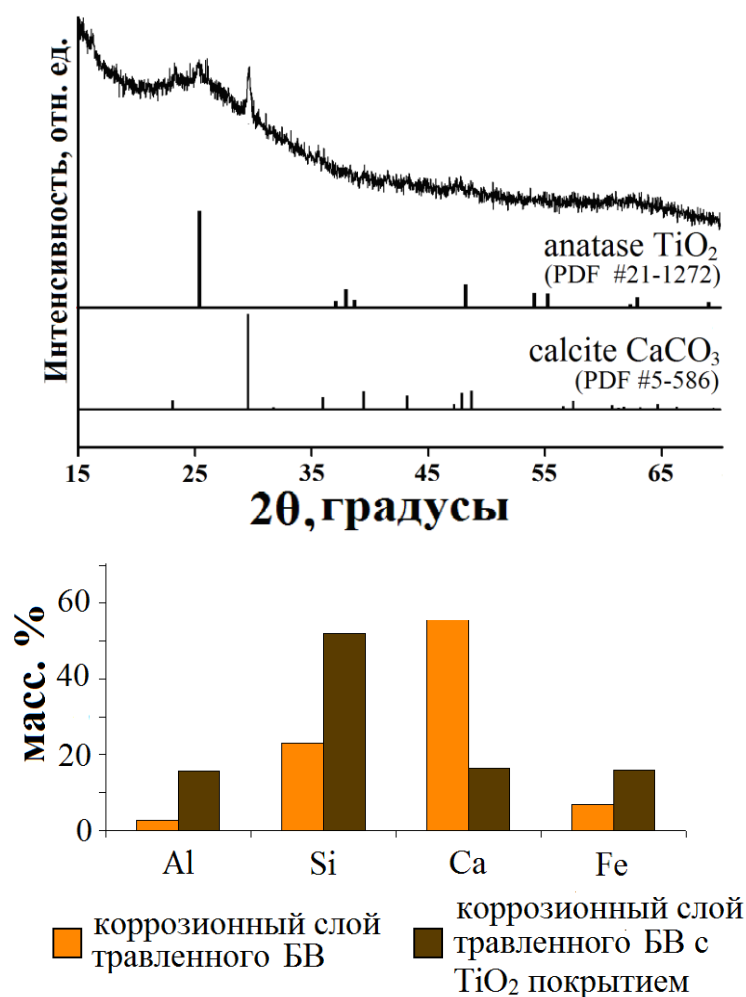


Рисунок 4.15. Рентгенограмма (а) и нормализованные ЭДС данные (б) после травления TiO_2 –БВ в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в течение 64 дней.

Увеличение продолжительности воздействия щелочи до 64 дней не приводит к отслоению TiO_2 покрытия, что подтверждается данными РФА анализа. В рентгенограмме этого образца присутствуют пики, принадлежащие анатазу (рисунок 4.15 а). Из данных ЭДС анализа следует, что содержание Si и Al в поверхностной области более близко к значениям для исходного волокна, тогда как состав исходного волокна в таких же условиях травления меняется значительно (рисунок 4.15 б).

Типичный СЭМ снимок TiO_2 -БВ после погружения на 64 дня представлен на рисунке 4.16 а. Так как большая часть друз кальцита после промывки и высушивания волокон не сохраняется на поверхности волокна, волокно имеет гладкие участки. Несколько интересных морфологических признаков можно обнаружить в тех областях, где следы коррозии сохранились (рисунок 4.16 б, в). Кроме пластинчатых кристаллов $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$, довольно плотно покрывающих поверхность филаментов, на поверхности были обнаружены также вытянутые кристаллы. Элементный анализ показал, что основным компонентом их является кальций (рисунок 4.16 г), поэтому можно предположить, что игольчатые кристаллы представляют собой кальцит или какое-либо другое кальцийсодержащее соединение. Причины появления игольчатых кристаллов не вполне ясны.

Полученные результаты показывают, что TiO_2 покрытие не обеспечивает достаточной защиты базальтового волокна при погружении его в сильнощелочную среду, такую как 2 М раствор NaOH. Однако его функция становится более эффективной в более мягких условиях, таких как насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что довольно близко к условиям гидратированного цемента. Практически никаких очевидных следов коррозии не было выявлено после погружения TiO_2 – БВ на 16 дней в раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$. 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.

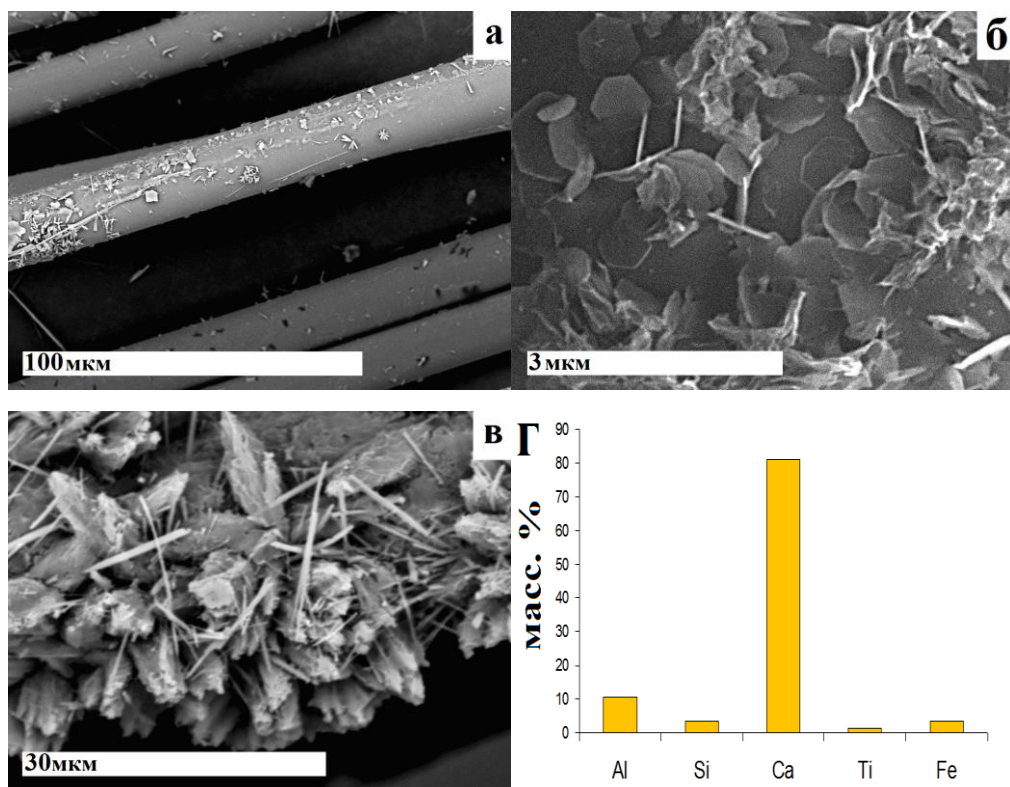


Рисунок 4.16. СЭМ/ЭДС данные TiO_2 –БВ после погружения его в насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 64 дня: а – обзорный снимок; б – пластинчатые кристаллы; с – друзы и игольчатые кристаллы; г – нормализованные ЭДС данные игольчатых кристаллов.

4.4. Коррозия базальтового волокна с покрытиями из диоксида циркония в щелочных растворах

4.4.1 Коррозия в 2 М растворе NaOH

Базальтовое волокно с покрытием из ZrO_2 , нанесенным из 0.1 М золя, после погружения в раствор щелочи продемонстрировало аналогичные исходному волокну морфологические признаки травления (рисунок 4.17). После 8 дней погружения образуются мелкие сферические частицы, как и в случае незащищенного покрытием волокна. Отличие состоит в том, что подобных сфер

образуется гораздо меньше на волокнах с покрытием, чем на незащищенном покрытием волокне за тот же период времени. Кроме того, после 8 дней не были обнаружены следы отслоения покрытия или коррозионной оболочки. После 16 дней травления наблюдается отслаивание покрытия вместе с коррозионной оболочкой.

После 32 дней травления разница в морфологии поверхности между базальтовым волокном с покрытием и без него становится слабо различимой. После 64 дней травления большая часть покрытия вместе с коррозионной оболочкой отслаивается. На основании анализа свыше 120 СЭМ снимков была проведена оценка толщины коррозионной оболочки для базальтовых волокон с ZrO_2 покрытием и для исходного волокна.

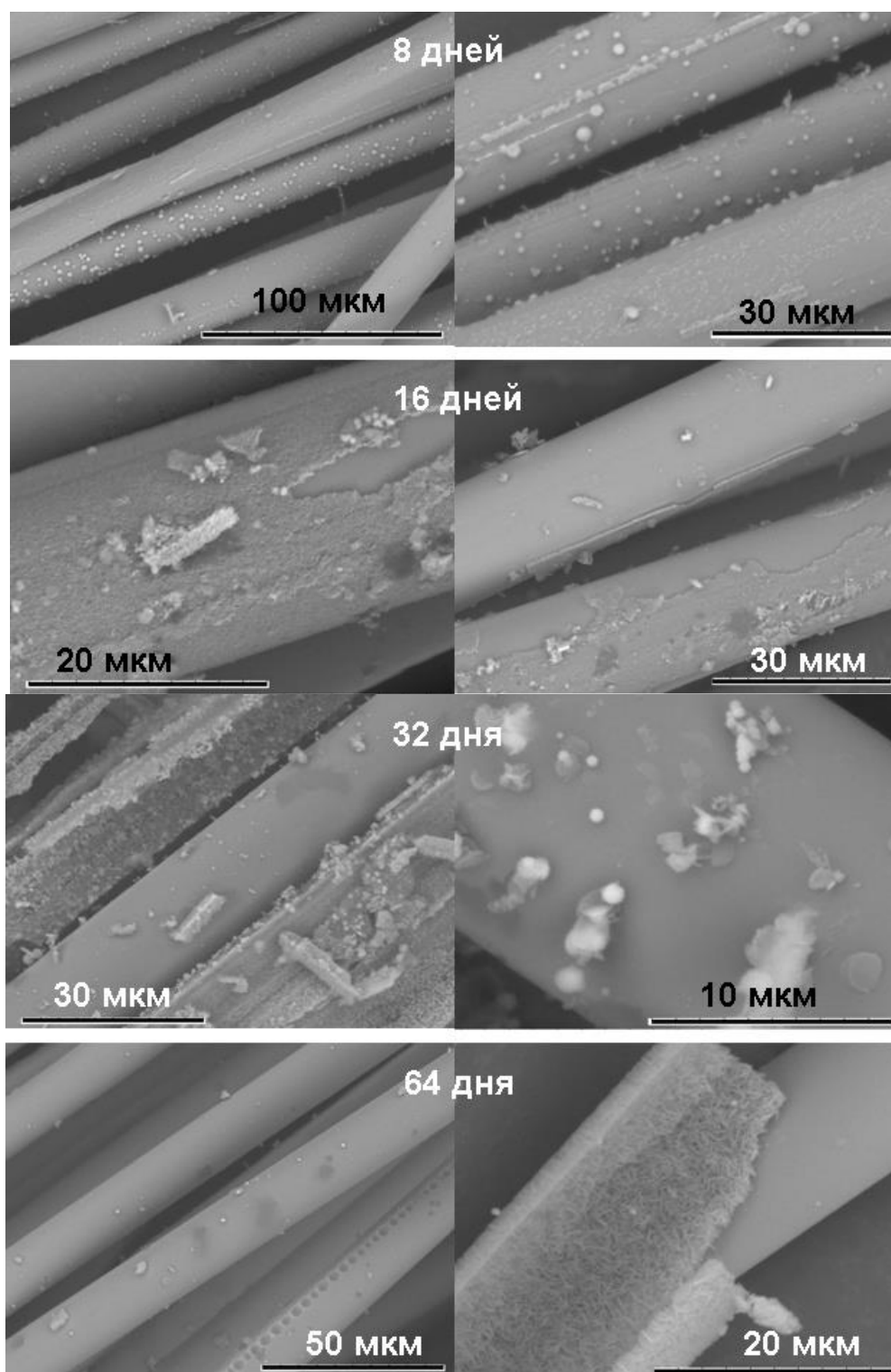


Рисунок 4.17. СЭМ снимки БВ с ZrO_2 покрытием (0.1 М золь) после травления в растворе NaOH в течение различного времени.

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. На основании этих данных можно сделать вывод, что покрытие из диоксида циркония, полученное из 0.1М золя, улучшает коррозионную стойкость базальтового волокна в щелочном растворе.

С целью поиска параметров ZrO_2 покрытия, обеспечивающего максимальную защиту волокон в сильнощелочной среде NaOH, была изучена коррозионная устойчивость волокон с покрытиями, полученными из золь различных концентраций. На рисунке 4.18 представлены СЭМ снимки морфологии волокон с ZrO_2 покрытием, полученным из 0.4 М золя, в зависимости от времени травления. После 8-дневного пребывания волокон в растворе NaOH не было обнаружено никаких следов травления на поверхности ZrO_2 покрытия. Через 16 дней травления появились первые признаки формирования коррозионной оболочки. С увеличением времени травления также увеличивается толщина коррозионной оболочки. Тем не менее, участки с отслоившейся коррозионной оболочкой для этого типа покрытий наблюдаются гораздо реже, чем для покрытий, полученных из 0.1М золя. На снимках также видны "мостики" (следы оставшегося между волокнами золя) на поверхности протравленного волокна. Тщательный анализ большого числа СЭМ изображений базальтовых волокон с ZrO_2 покрытиями, полученными из 0.4 М золя, показал, что в целом, они проявляют бóльшую коррозионную устойчивость в 2 М NaOH растворе в первые 8-16 дней травления, чем волокна с покрытиями, полученными из более разбавленных ZrO_2 золь, и тем более, чем волокна без покрытий. Данные ЭДС анализа (рисунок 4.19) подтверждают эти выводы.

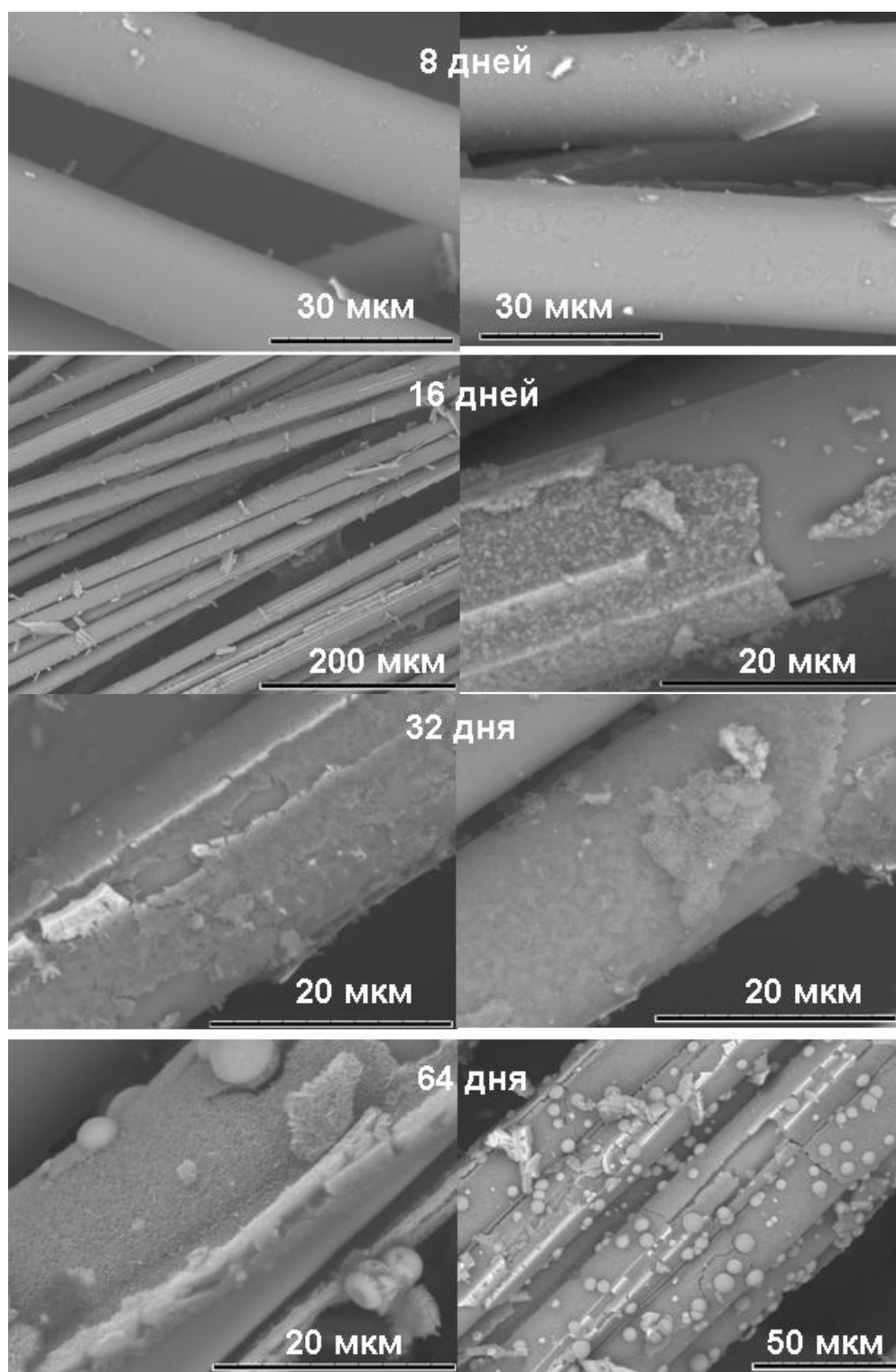


Рисунок 4.18. СЭМ снимки базальтового волокна с ZrO_2 покрытием (0.4 М золь) после травления в 2 М растворе NaOH.

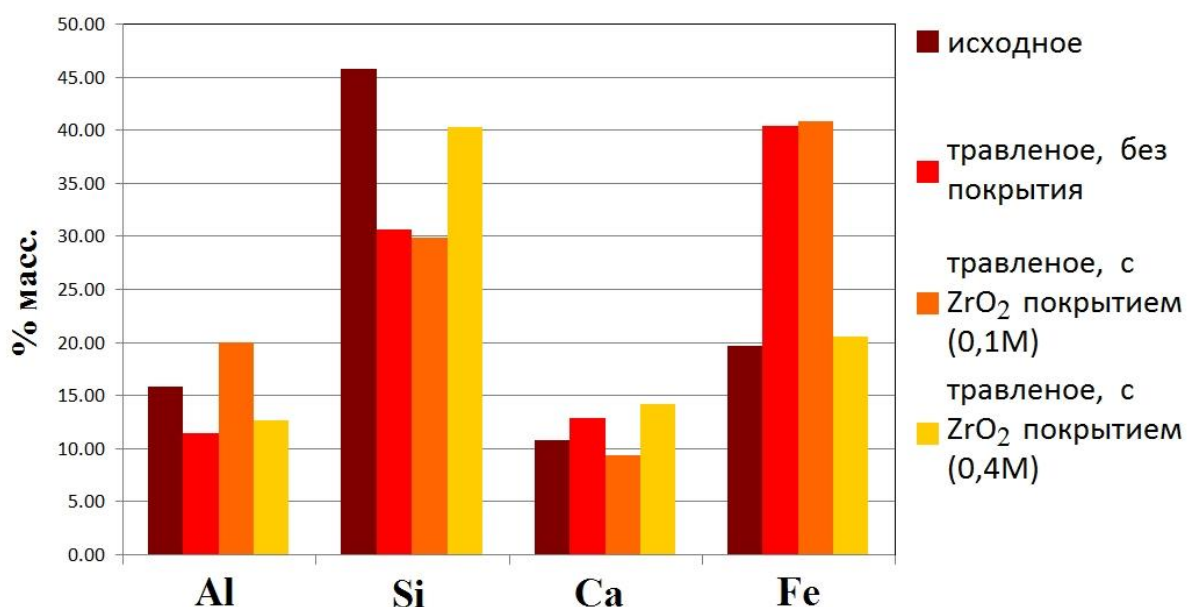


Рисунок 4.19. Элементный состав поверхности БВ после 8-дневного травления в растворе NaOH.

Нанесение покрытия из более концентрированного золя (0.6 M) показывает, что происходит увеличение неоднородности нанесенного покрытия и образование большого количества дефектов типа «мостик». Толщина этих дефектов значительно превышает толщину нанесенного покрытия, что приводит к растрескиванию покрытия при термообработке, а при последующем разделении на отдельные нити, значительно возрастает вероятность того, что «мостик» целиком останется на одном из волокон. Как следствие, нарушается целостность защитного покрытия. На таких участках поверхности формирование шестиугольных пластинок коррозионного слоя становится заметным уже после недели травления (рисунок 4.20). На 16-й день травления пластинки срастаются в коррозионный слой. После месяца травления морфология травленого волокна с покрытием (0.6 M золь) практически не отличается от морфологии волокна без покрытия. На значительной части волокон происходит отделение коррозионного слоя вместе с покрытием.

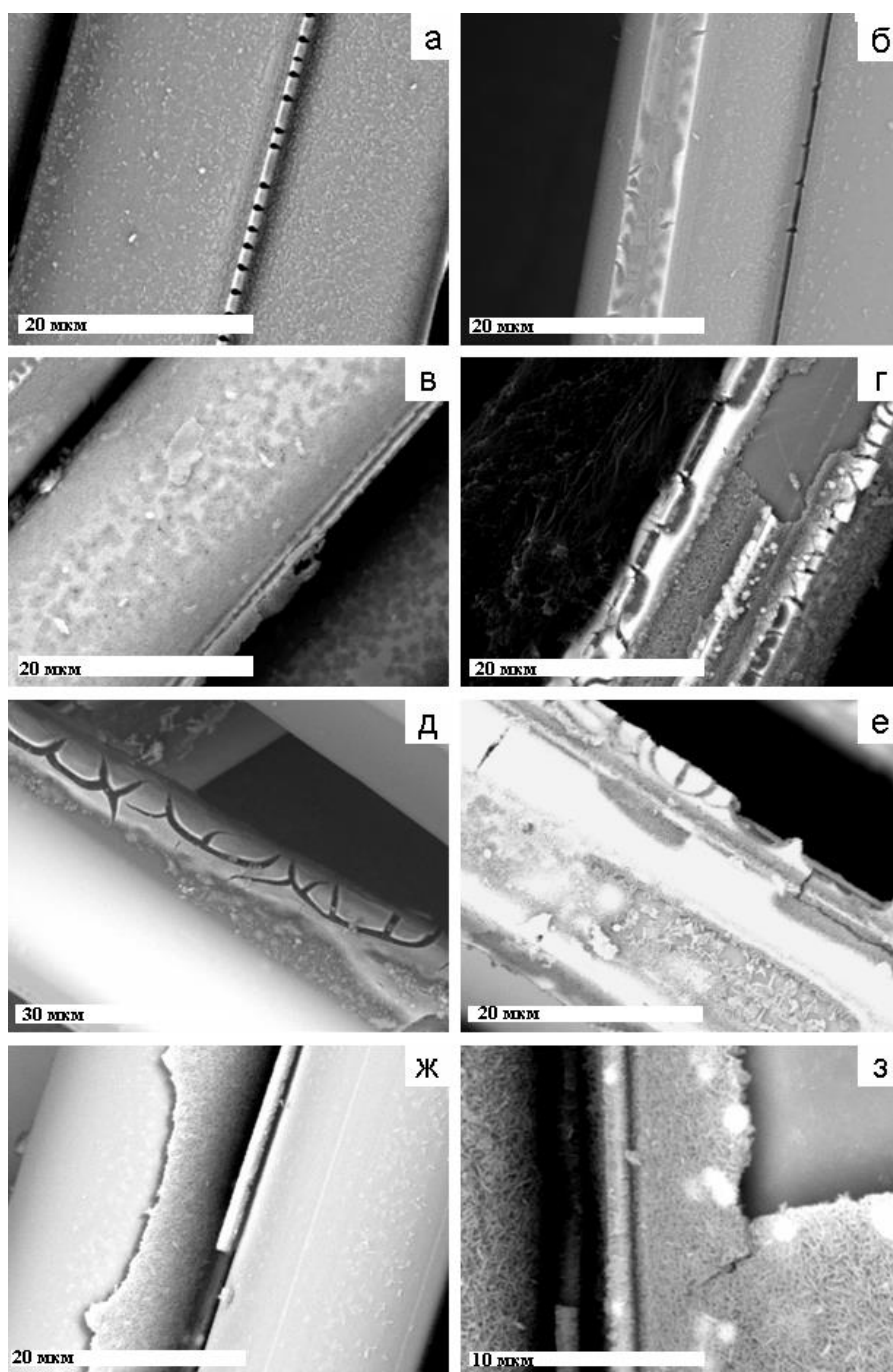


Рисунок 4.20. СЭМ снимки базальтового волокна с ZrO_2 покрытием (0.6 М золь) после травления в 2М растворе NaOH: а, б – 8 дней; в, г – 16 дней; д, е – 32 дня; ж, з – 64 дня.

Волокно с покрытием из более концентрированного золя (1.0 М), в растворе гидроксида натрия ведет себя аналогично тому, как и волокно с покрытием, полученным из золя с концентрацией 0.6 М (рис 4.21).

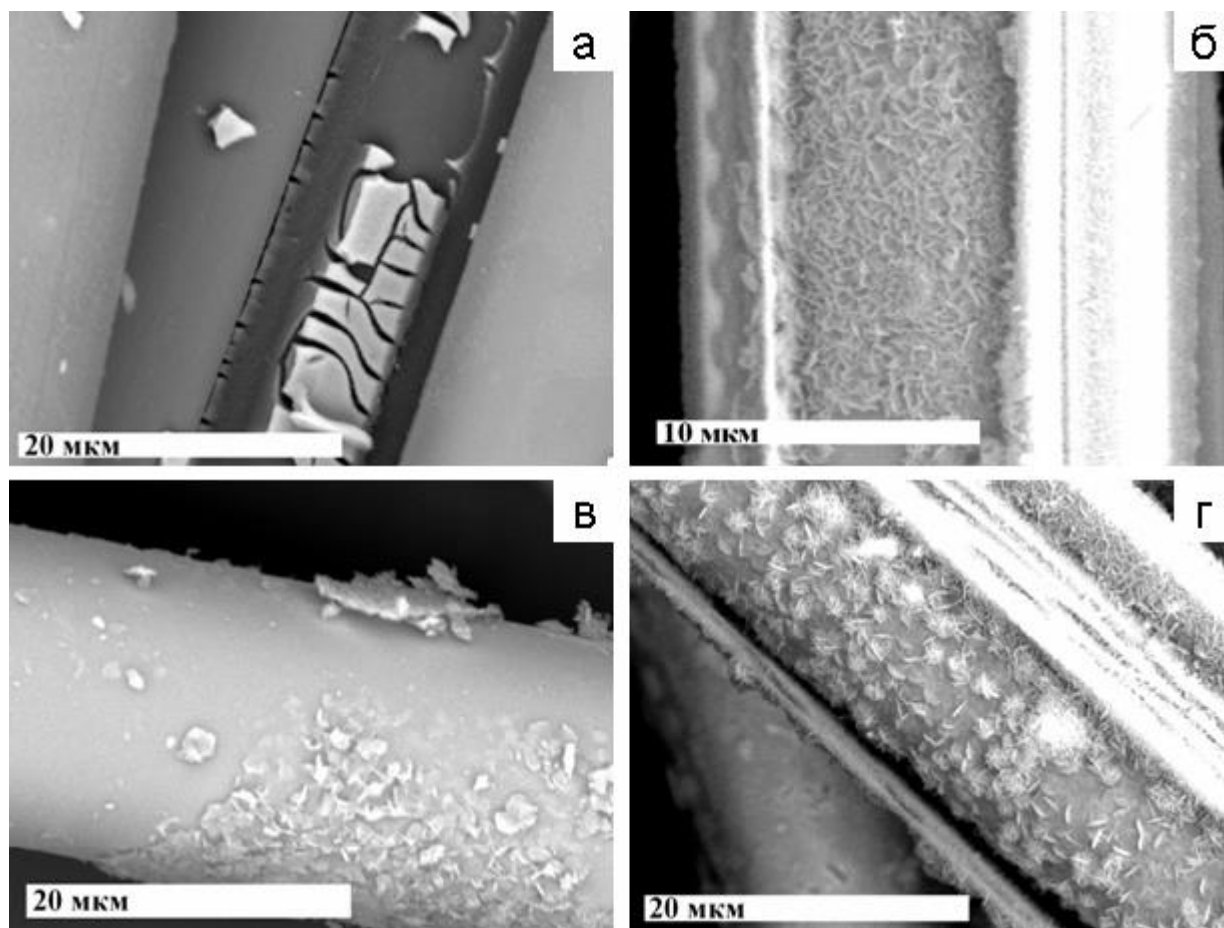


Рисунок 4.21. СЭМ снимки базальтового волокна с ZrO_2 покрытием (1.0 М золь) после травления в 2М растворе NaOH: а, б – 16 дней; в, г – 64 дня.

Суммируя результаты раздела 4.4.1, можно отметить, что менее плотное и пористое ZrO_2 покрытие (0.1 М золь) довольно 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. Действительно, как показали оценочные данные (анализ нескольких сотен СЭМ снимков) по толщине слоя продуктов коррозии (за вычетом толщины ZrO_2 покрытия), эта величина для волокна без покрытия составляет 0.3 ± 0.08 мкм, а

для волокна с ZrO_2 покрытием – 0.1 ± 0.04 мкм после 8-дневного травления. После длительной щелочной обработки (32 дня и более) различия по элементному составу поверхностного слоя для разных типов волокон становятся минимальными. Это, по-видимому, является следствием того, что коррозионный слой слабо удерживается на поверхности волокна и отслаивается, открывая доступ к ювенильной поверхности волокна. Этот вывод подтверждается и многочисленными микроскопическими наблюдениями.

4.4.2 Коррозия в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$

На рисунке 4.22 представлены СЭМ снимки базальтовых волокон с ZrO_2 покрытием, нанесенным из золей с разными концентрациями: левый столбец – из 0.1 М золя, правый – из 0.4 М золя. Волокна с покрытиями были погружены в насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на различный срок. Анализ снимков позволяет заключить, что волокно с ZrO_2 покрытием (оба типа золей) практически не подвергается заметной коррозии раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при выдерживании волокон в течение месяца. Лишь после длительного 64-дневного выдерживания волокон в щелочной среде начинают появляться характерные морфологические признаки коррозии – очень мелкие пластинчатые кристаллы гидрокарбоната железа (рисунок 4.22, 64 дня), однако это достаточно редко наблюдаемое явление.

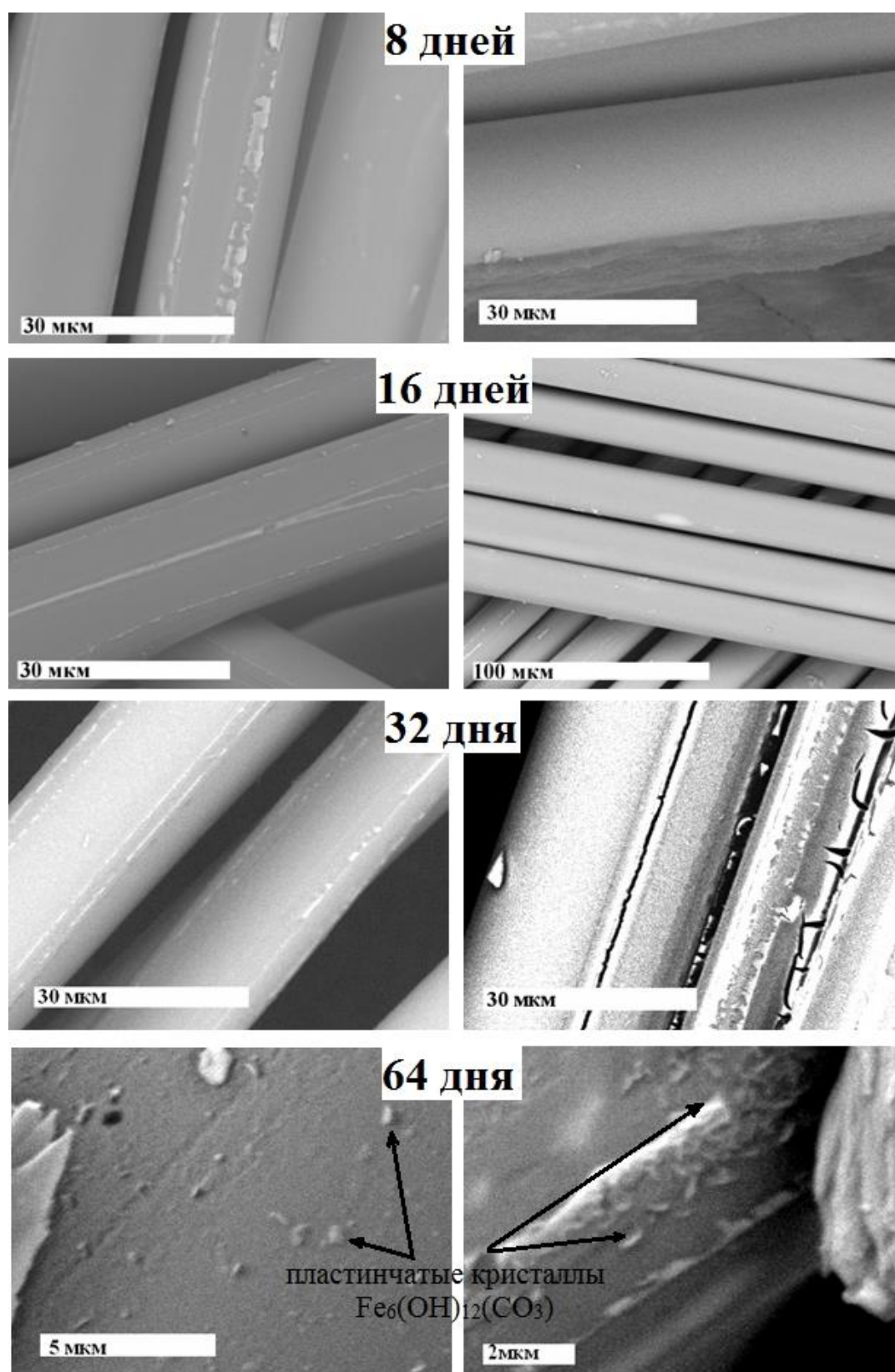


Рисунок 4.22. СЭМ снимки ZrO_2 – БВ при различных временах травления. Левый столбец относится к покрытиям, полученным из 0.1 М золя, правый – из 0.4 М золя

Как и в случае травления TiO_2 –БВ в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ растворе, мы наблюдали появление друз кальцита на поверхности ZrO_2 - БВ после длительного пребывания волокон в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рисунок 4.23). По мере пребывания волокон в растворе количество и размеры друз возрастают. С течением времени начинается их зарастание. Как уже отмечалось выше, образование кристаллов CaCO_3 происходит из-за проникновения атмосферного CO_2 в щелочной раствор. Отметим, что кристаллизация CaCO_3 не является признаком травления волокна раствором гидроксида кальция, а побочным взаимодействием щелочной среды с атмосферным углекислым газом. ЭДС данные подтверждают, что ZrO_2 покрытие является очень хорошим барьером для предотвращения атаки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рисунок 4.24).

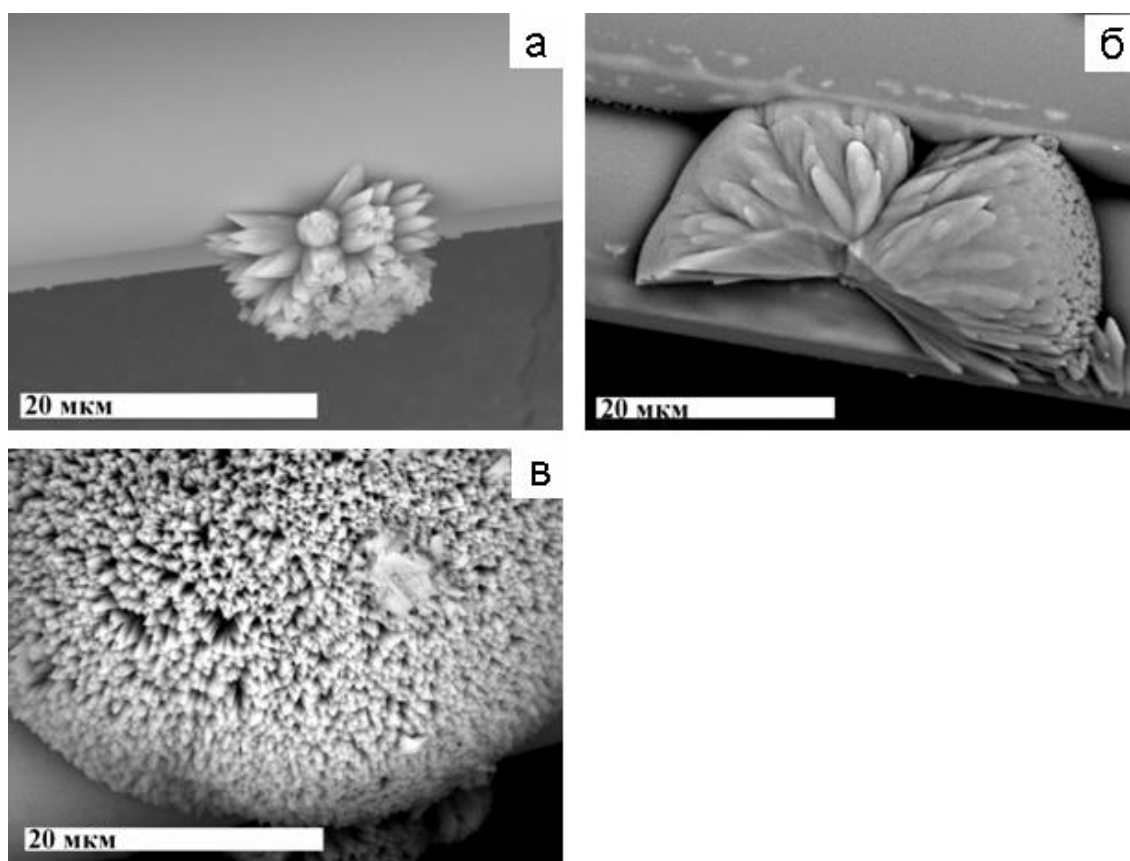


Рисунок 4.23. СЭМ снимки друз кальцита, образующихся на поверхности ZrO_2 -БВ в ходе травления в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в течение: а – 8 дней; б – 16 дней; в – 32 дней

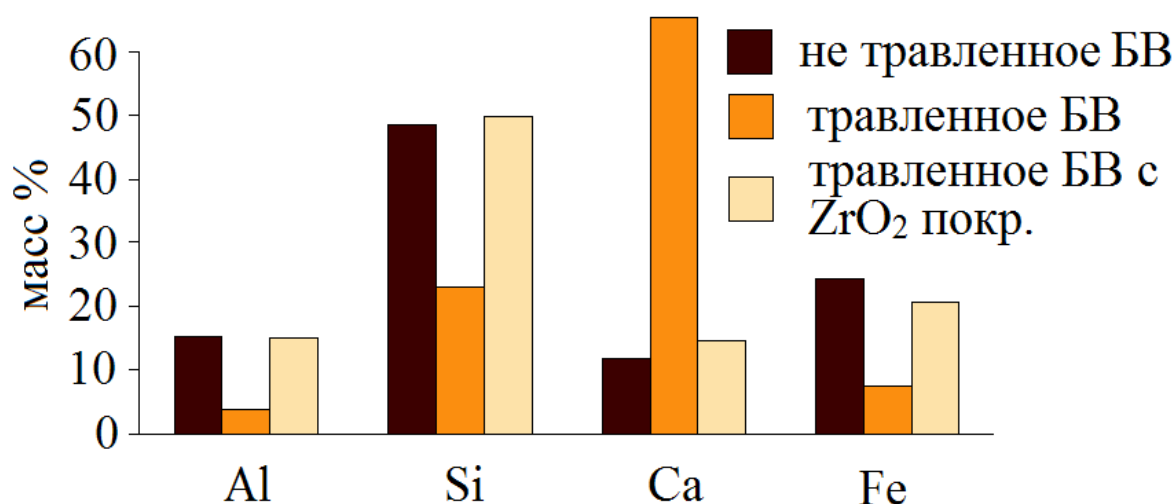


Рисунок 4.24. Нормализованные ЭДС данные для волокна с покрытием и без него после погружения в насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 64 дня.

4.5 Разрывная прочность базальтового волокна после травления

Исследование разрывной прочности базальтовых волокон с покрытиями из диоксидов циркония и титана после травления в растворах гидроксида натрия и гидроксида кальция также, как и в случаях с нетравленными волокнами показывает, что данные хорошо описываются двухпараметрическим одномодальным распределением Вейбулла. Данные по характеристической прочности БВ с покрытиями после травления представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 Характеристическая прочность БВ с покрытиями после травления

Тип образца	БВ	TiO ₂ -БВ	ZrO ₂ -БВ
До травления	4.5 ± 0.5	2.5 ± 0.3	1.9 ± 0.2
После травления в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$	4.5 ± 0.5	1.6 ± 0.2	2.7 ± 0.3
После травления в 2 М растворе NaOH	4.2 ± 0.8	1.4 ± 0.2	2.7 ± 0.7

Как видно из приведенных данных, характеристическая разрывная прочность базальтового волокна после травления практически не уменьшается. Вероятно, это связано с тем, что коррозионный слой, формирующийся в результате травления в данных щелочных средах, слабо связан с поверхностью и легко отделяется, поэтому лишь в случае травления в более сильной и активной щелочной среде (в 2 М растворе гидроксида натрия) заметно некоторое снижение прочности.

Нанесение на базальтовое волокно покрытий из диоксида титана приводит к снижению прочности волокна на разрыв, а после травления разрывные прочности волокон также уменьшаются, что связано с двумя факторами: растворением алюмосиликатного каркаса базальтового волокна и более прочным удерживанием покрытия на поверхности базальтового волокна вместе с формирующимся на нем коррозионным слоем.

Нанесение на базальтовое волокно покрытий из диоксида циркония также приводит к снижению прочности волокна на разрыв, однако после травления в растворе гидроксида кальция прочность несколько увеличивается за счет того, что часть макродефектов покрытия растворяется, приводя к релаксации напряжений на волокне. Разница между травлением в растворе гидроксида натрия и кальция практически незаметна из-за более высокой щелочестойкости диоксида циркония.

4.6.Схема травления базальтового волокна

Основываясь на полученных СЭМ/ЭДС и РФА результатах изучения травления базальтовых волокон в разных щелочных средах, можно предложить следующую схему травления (рисунок 4.25). В щелочном растворе начинается взаимодействие алюмосиликатного остова со щелочью, при этом происходит разрушение $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ и $\text{Al} - \text{O} - \text{Si}$ связей, и алюмосиликатный остов базальтового волокна постепенно растворяется. С увеличением времени травления фронт реакции движется в направлении сердцевины волокна, оставляя

за собой нерастворимые оксиды, гидроксиды в виде аморфных и кристаллических фаз. Гидроксиды железа (более точно, гидроксид карбонат железа) малорастворимы 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.

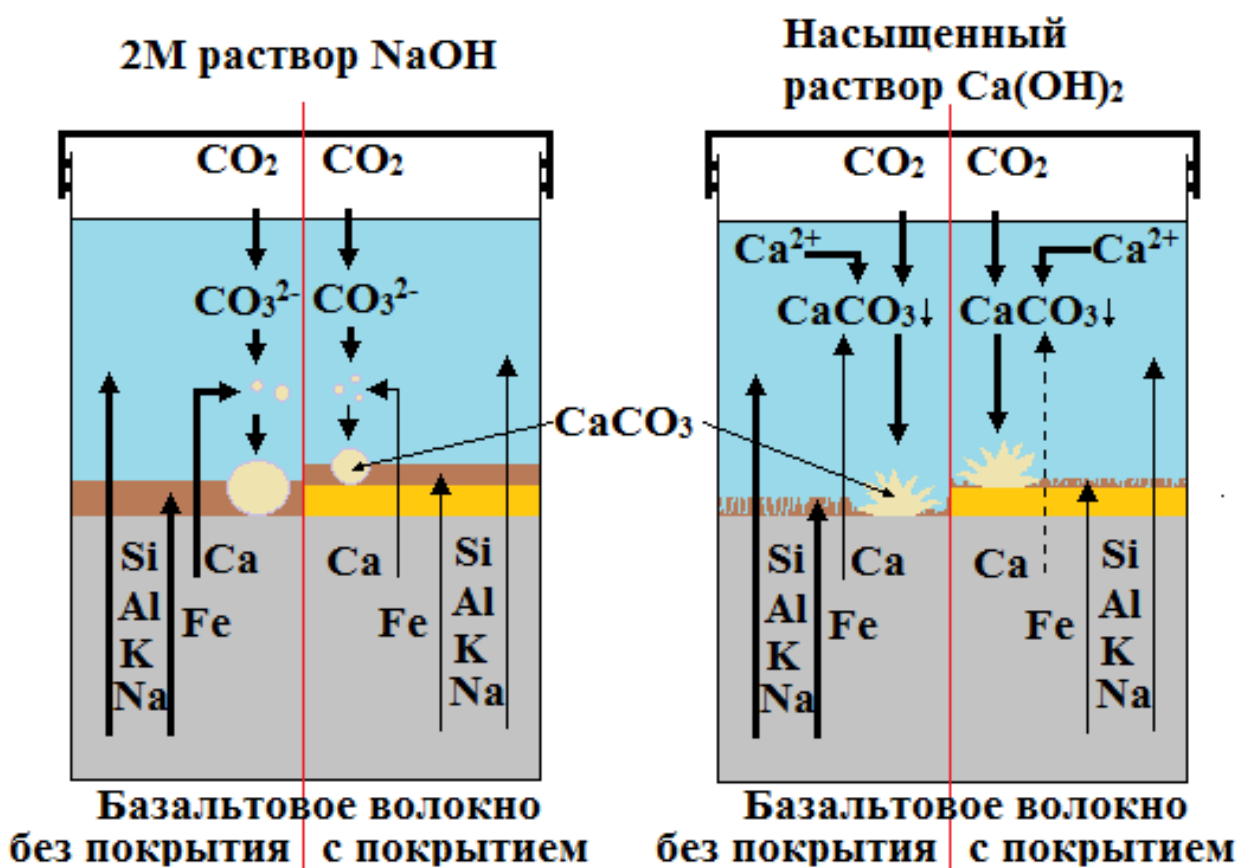
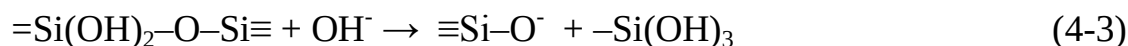
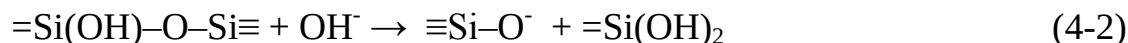
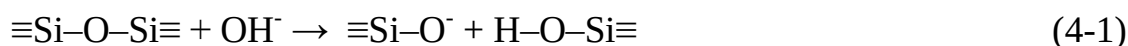


Рисунок 4.25. Схема травления базальтового волокна в растворе NaOH и Ca(OH)₂ и влияние на этот процесс нанесенных покрытий

При травлении базальтового волокна происходит постепенное разрушение связей Si–O–Si, под действием OH⁻ [5, 26, 37], что можно описать реакциями (4-1)-

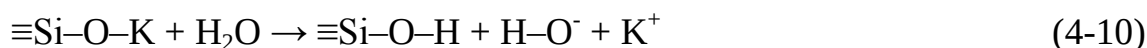
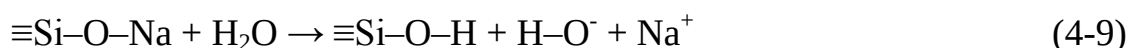
(4-4). Растворение алюмосодержащей части каркаса Si–O–Al, Al–O–Al в щелочном растворе протекает по аналогичной схеме. В общем виде, эти процессы можно описать реакциями (4-5) и (4-6).



Процесс растворения сопровождается реакциями поликонденсации для $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ анионов (реакции (4-7) и (4-8)) [5, 26, 37]. Протекание данных процессов обратно процессам растворения алюмосиликатного каркаса. Процесс поликонденсации приводит к возрастанию вязкости золя и образованию гелеобразной оболочки вокруг волокна. Косвенным признаком образования гелеобразного слоя служит тот факт, что твердая часть коррозионного слоя довольно слабо связана с волокном и легко отделяется во время манипуляций с волокном, например, при процедуре промывки. Литературные данные подтверждают наши предположения [5].



Переход в раствор катионов натрия и калия можно описать реакциями (4-9) и (4-10).



Для того чтобы объяснить образование железосодержащих продуктов в коррозионном слое, $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)$, необходимо прежде всего отметить, что растворимость Fe^{3+} в одинаковых условиях на несколько порядков меньше растворимости Fe^{2+} [21]. Так, произведение растворимости свежесажженного $\text{Fe}(\text{OH})_3$ составляет $\sim 10^{-38}$, а произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2 \sim 10^{-16}$, при

этом амфотерные свойства Fe^{3+} проявляются только при его сплавлении со щелочами [21]. Кроме того, исследование поведения железа при воздействии на него раствора щелочи усложняется процессом окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} кислородом, содержащимся в щелочном растворе.

Растворение железа, находящегося в алюмосиликатной матрице, можно условно описать реакциями (4-11) и (4-12). Гидроксиды железа далее взаимодействуют с углекислым газом из атмосферы, образуя продукт сложного состава $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)$.



Растворение Mg и Ca также протекает с образованием гидроксидов, которые далее переходят в соответствующие карбонаты, например, по реакциям (4-13), ; - 14).



Как уже было отмечено в Главе 1, в состав базальтового волокна также входит титан. Хотя переход катионов титана, включенных в алюмосиликатный каркас базальтового волокна, в раствор возможен, но достаточно низкое содержание титана в волокне ($0,8 \pm 0,2$ массовых процентов) делает вклад реакции гидролиза титаната в процессы травления сложно обнаружимым используемыми методами.

Отличительным признаком травления базальтового волокна в растворах NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ являются разные скорости травления. В растворе NaOH волокно деградирует с большей скоростью, чем в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Этот факт может быть объяснен более низкой концентрацией OH^- ионов в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по сравнению с раствором NaOH. Другим отличительным признаком травления базальтового волокна в растворах NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 наружу контролируется растворением алюмосиликатного остова. Вероятно, из-за высокой ионной силы раствора NaOH и медленной диффузии ионов кальция наружу, рост кристаллов большого размера ограничен, поэтому мы наблюдаем образование многочисленных сферических агрегатов. Напротив, в растворе Ca(OH)_2 рост CaCO_3 контролируется проникновением атмосферного углекислого газа. Ионная сила раствора Ca(OH)_2 гораздо ниже, чем ионная сила раствора NaOH. Это способствует образованию более крупных ограниченных 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, что подтверждается СЭМ/ЭДС данными. В этой связи, 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.

Оценивая перспективность практического использования рассмотренного в данной работе того или иного типа покрытий для базальтового волокна, надо будет учесть не только его щелочестойкость, но и стоимость.

Результаты данной главы опубликованы в следующих работах автора [103], [104], [105].

ГЛАВА 5. ФИБРОБЕТОННЫЕ КОМПОЗИТЫ

5.1 Исследование поверхности разрушения армированных базальтовым волокном бетонов

Как уже отмечалось выше, широкому использованию базальтовой фибры для армирования композитов с агрессивными матрицами, в первую очередь, цементными, препятствуют две проблемы. Первая проблема обусловлена деградацией свойств базальтовых волокон в щелочной среде твердеющего бетона из-за медленного щелочного травления базальтового волокна, сопровождающегося снижением механической прочности волокон [7], [35]. Вторая проблема заключается в обеспечении изотропного распределения волокна по объёму бетона. Решение обеих проблем видится на пути поверхностной модификации базальтовых волокон [27], [40], [109], [110].

Были проведены исследования щелочеустойчивости базальтовых волокон, в том числе, модифицированных диоксидами титана и циркония в щелочной среде твердеющего бетона. На рисунке 5.1 приведены данные по изменению плотности бетона в зависимости от водоцементного соотношения для используемой в экспериментах марки цемента. При низком соотношении вода/цемент (0.075) воды оказалось недостаточно для приготовления однородной бетонной смеси, образцы, приготовленные из этой смеси, имели высокопористую структуру, а излечение образцов из формы сопровождалось механическими повреждениями. При соотношении 0.1 воды уже достаточно для формирования прочной связи между частицами, однако смесь имеет плохую подвижность. При дальнейшем повышении соотношения вода/цемент идет понижение плотности бетонов, что связано с увеличивающимся количеством заполненных водой пор, которые в ходе твердения и хранения превращаются в воздушные. Другой причиной может быть тот факт, что внесение фибры уменьшает подвижность бетонной смеси. СЭМ снимки бетонов, армированных базальтовыми волокнами с покрытиями и без них, показывают, что распределение волокон достаточно равномерное по объёму

бетонной матрицы, при этом индивидуальные волокна изолированы друг от друга слоем бетонной матрицы.

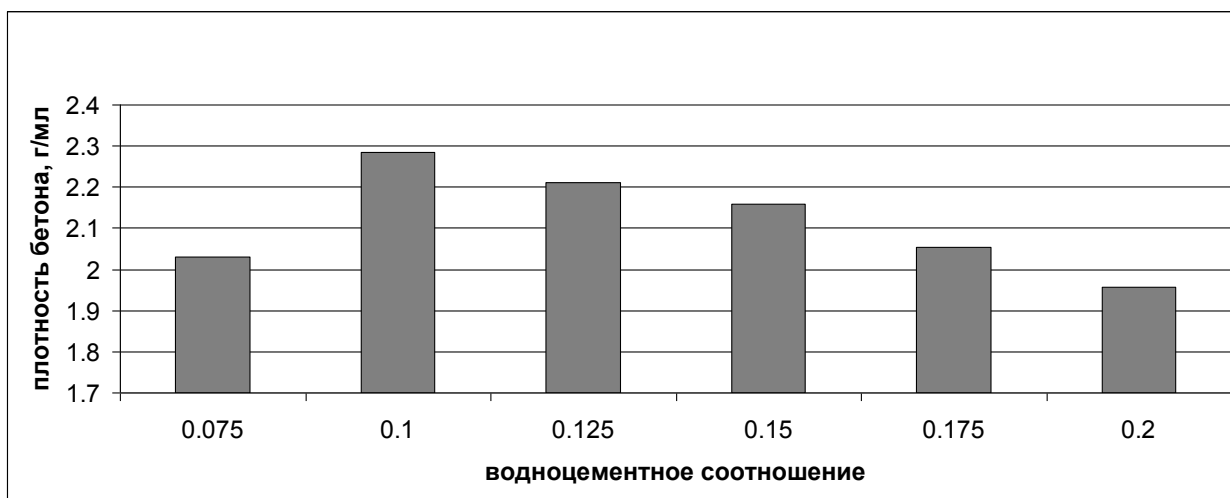


Рисунок 5.1. Влияние водоцементного соотношения на плотность фибробетона до внесения в него базальтовых волокон.

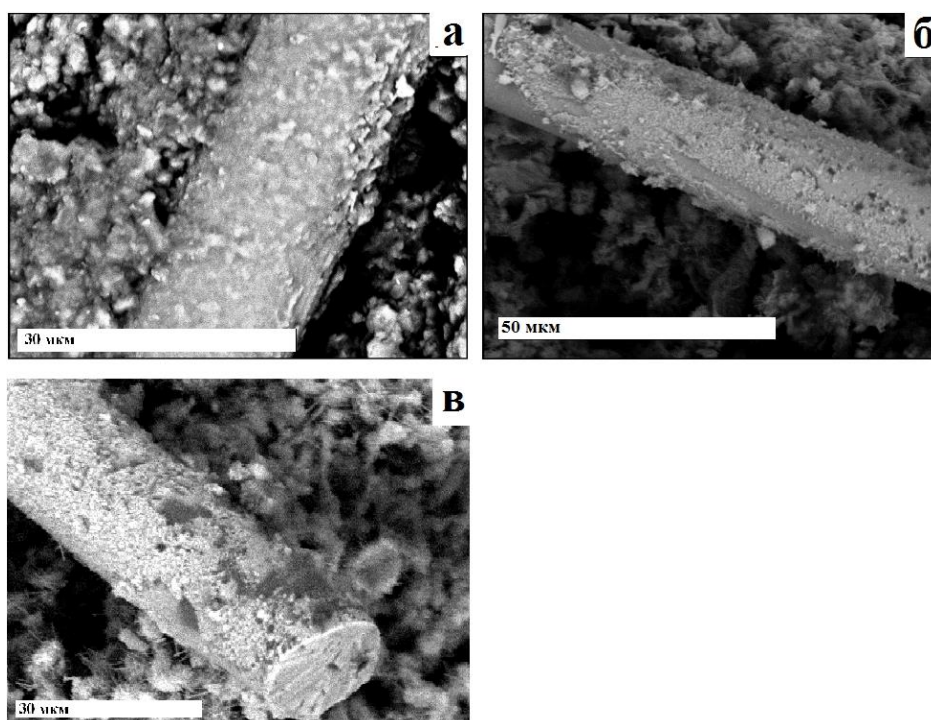


Рисунок 5.2 а - в. Электронно-микроскопические снимки бетона, армированного базальтовым волокном без покрытия: примеры деградации волокна

На рисунке 5.2 а и б приведены СЭМ снимки сечения разрушения фибробетона, армированного базальтовым волокном (без покрытия), после двухлетней выдержки. Из рисунка видно, что на поверхности базальтового волокна присутствует достаточно толстый слой с неровной поверхностью. На поверхности базальтового волокна можно видеть области отслоения, глубокие каверны. Эти морфологические признаки свидетельствуют о процессе травления волокна в сильнощелочной среде твердеющего бетона ($\text{pH} \sim 13$).

Ранее было показано [111], что процесс травления базальтового волокна в щелочной среде включает частичное 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 что, в свою очередь, значительно уменьшает положительные эффекты от его добавления. Следует отметить, что основные изменения в фибробетоне протекают в первый месяц твердения, поэтому при хранении образцов в атмосфере лабораторного воздуха, разница в морфологии поверхности сечения разрушения образцов, выдержанных в течение трех месяцев и двух лет, практически незаметна.

Сравнительный анализ морфологии бетонной матрицы и поверхности армирующего волокна показывает присутствие значительного количества игольчатых кристаллов в бетонной матрице. Однако на поверхности волокна игольчатые кристаллы не наблюдаются. Можно предположить, что толстый поверхностный слой состоит, в основном, из продуктов коррозии, но присутствие гидратированных компонентов цемента нельзя исключать. Отметим, что между базальтовым волокном и бетонной матрицей наблюдается достаточно прочное сцепление (рисунок 5.2 а).

5.2 Исследование поверхности разрушения бетонов, армированных базальтовым волокном с покрытиями

На рисунке 5.3 представлено сечение разрушения фибробетона, армированного базальтовым волокном с одно- и двухслойным ZrO_2 покрытием после двухлетней выдержки. Электронно-микроскопическое исследование морфологии базальтового волокна с ZrO_2 покрытием показало, что на его поверхности присутствуют «мостики».

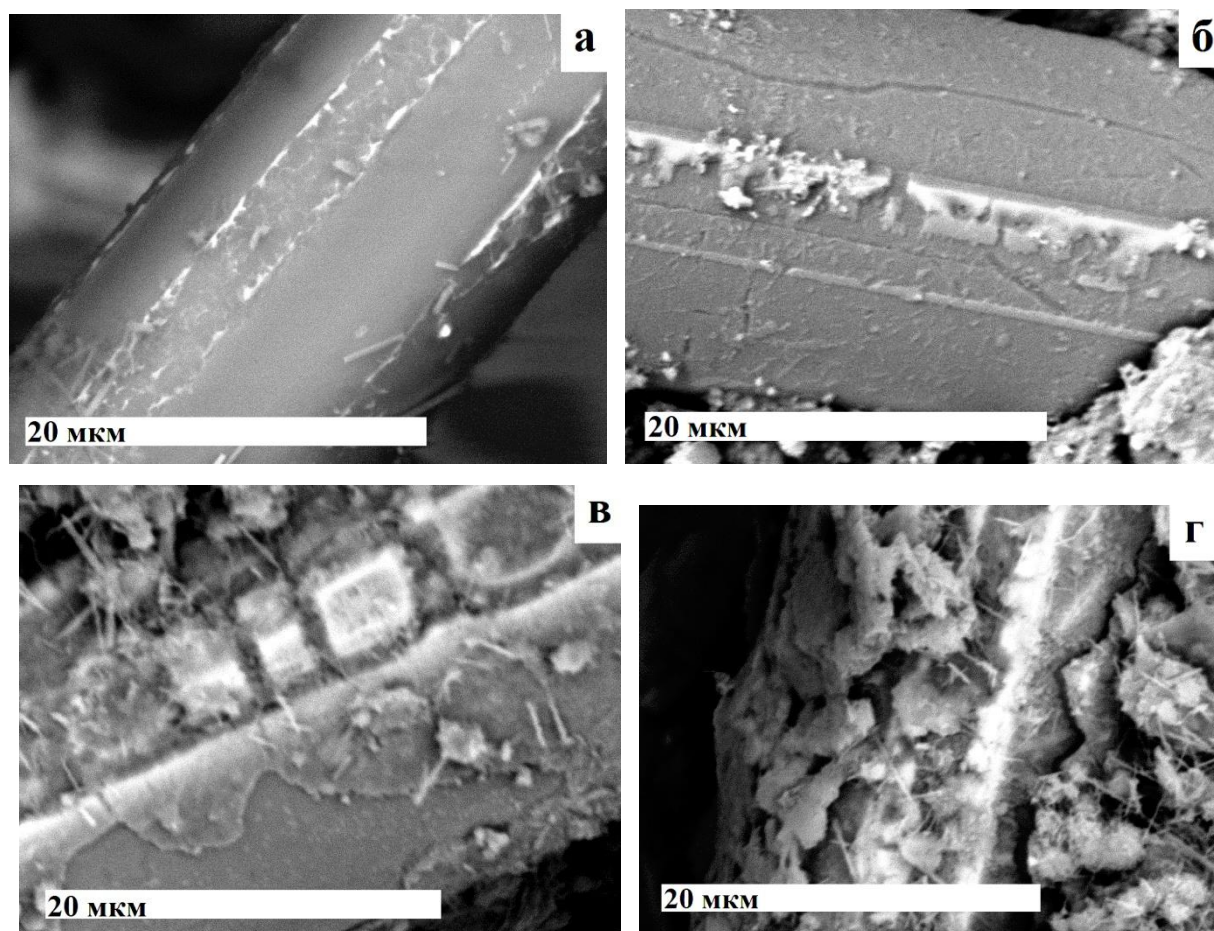


Рисунок 5.3. СЭМ поверхности разрушения фибробетона с волокном, покрытым диоксидом циркония.

Из анализа рисунка 5.3 а видно, что выдерживание базальтовых волокон с покрытием из диоксида циркония в среде бетонной матрицы не приводит к столь значительным изменениям морфологии, как это наблюдалось для базальтовых

волокон без защитного покрытия. Покрытие сохраняет целостность, хотя на отдельных участках наблюдается отслаивание. Это особенно характерно для участков, на которых присутствовали «мостики», ширина которых достигала 1.5 – 2 мкм (рисунок 5.3 в). В местах отслаивания образуется ювенильная незащищенная поверхность базальтового волокна, которая может подвергаться дальнейшему щелочному травлению.

Из анализа электронно-микроскопических снимков также видно, что между базальтовым волокном с ZrO_2 покрытием (1 слой) и бетонной матрицей не наблюдается прочного сцепления. Можно отметить, что покрытие из диоксида циркония сохраняет целостность, относительную инертность и равномерность рельефа в щелочной среде твердеющего бетона, что, по-видимому, предотвращает налипание компонентов бетонной матрицы на волокно и обеспечивает слабую адгезию на границе «волокно с покрытием – бетонная матрица». Нарращивание количества слоев покрытия диоксида циркония, которое ведет к появлению еще большего числа поверхностных протяженных дефектов, увеличению шероховатости рельефа волокна способствует налипанию бетонной матрицы, появлению на поверхности больших агрегатов компонентов бетонной матрицы, а также игольчатых кристаллов. Как результат, возникает более прочное связывание поверхностно-модифицированного волокна и бетонной матрицы (рисунок 5.3 г). Следует отметить тот факт, что на СЭМ снимках не было обнаружено следов трения частиц цемента или песка о покрытие на волокне в ходе приготовления образцов фибробетона. Наблюдаемые очень редкие отслоившиеся участки, согласно их расположению рядом с концентраторами напряжений (и, соответственно, трещин) в покрытии, вероятно, возникают из-за ослабления связи с базальтовой подложкой в результате щелочного травления, а при разрушении образца слабо связанные с поверхностью участки покрытия отслаиваются.

Анализ сечения поверхности разрушения фибробетона, армированного базальтовым волокном с покрытием из диоксида титана, свидетельствует о

присутствии на поверхности волокна следов более глубокого воздействия щелочной среды твердеющего бетона, чем это наблюдалось для базальтового волокна с покрытием из диоксида циркония (рисунки 5.3 и 5.4). В пользу этого заключения говорит большее количество участков с отслоившимся коррозионным слоем. Сравнение поведения базальтового волокна с TiO_2 покрытием и без него в бетонной матрице позволяет сделать вывод, что TiO_2 покрытие может в некоторой степени защитить волокно от воздействия щелочи.

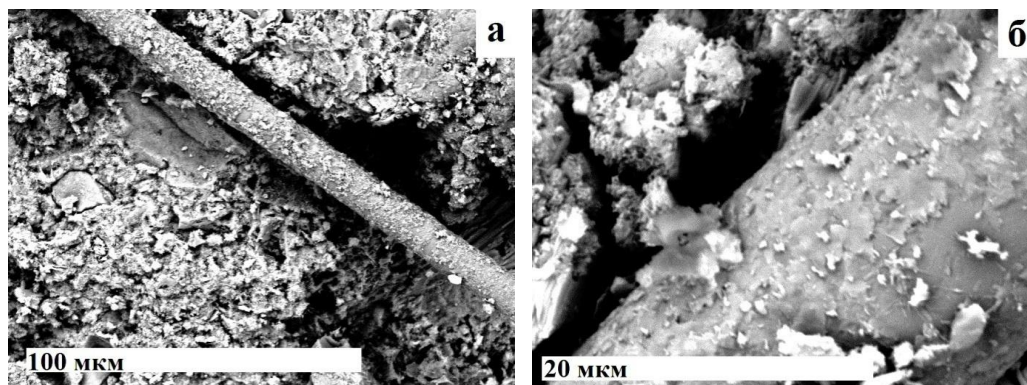


Рисунок 5.4. СЭМ поверхности разрушения фибробетона с волокном, покрытым диоксидом титана.

Таким образом, по данным электронной микроскопии базальтовое волокно с покрытием из диоксида титана занимает промежуточное положение между волокном без покрытия и волокном с покрытием из диоксида циркония по степени коррозионной устойчивости в бетонной матрице. Эти данные находятся в хорошем соответствии с литературными данными по щелочной устойчивости оксидов металлов [10]. Из анализа данных электронной микроскопии также следует, что между бетонной матрицей и поверхностью модифицированного диоксидом титана волокна существует заметное связывание (рисунок 5.4 а, б).

Прежде чем перейти к обсуждению результатов по измерению прочности модельных образцов бетонов и фибробетонов на сжатие, отметим, что основной целью этих экспериментов было исследовать те изменения, которые претерпевает волокно после длительного нахождения в бетонной матрице. На этом этапе

исследований достижение максимальной прочности не было приоритетной задачей. Для того чтобы не искажать картину взаимодействия волокна с матрицей, было решено отказаться от добавления третьего компонента, способного улучшить прочностные характеристики фибробетонов, например, от SiO_2 [39]. Именно поэтому введение базальтового волокна привело к падению прочности на сжатие бетона, что обусловлено возрастанием количества пустот. Так, прочность на сжатие фибробетона, армированного базальтовым волокном с однослойным покрытием из диоксида циркония, после двух лет составляет 26 ± 4 МПа. Образцы, армированные базальтовым волокном с TiO_2 покрытием, показывают более высокие значения прочности на сжатие (33 ± 8 МПа) по сравнению с образцами бетона, армированными волокном с ZrO_2 покрытием. В то же время, прочность на сжатие неармированного бетона марки М200 после 2 лет травления должна составлять ~ 40 МПа [112]. Падение 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 (рисунок 5.3). Можно предположить, что хорошая адгезия между волокном и бетонной матрицей в этом случае способствует хорошей передаче нагрузки и, как следствие, к более высоким значениям прочности, по сравнению с таковыми для бетона, армированного базальтовым волокном с ZrO_2 покрытием.

Таким образом, 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.

Результаты данной главы опубликованы в следующей работе автора [111].

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики нанесения защитных ZrO_2 и TiO_2 покрытий на базальтовое волокно золь-гель методом из водных и водно-спиртовых зольей. Установлены условия (температура, среда, концентрация зольей, 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 2 М растворе NaOH и насыщенном растворе Ca(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 Ca(OH)_2 с помощью различных методов, включая СЭМ, ЭДС, РФА, ИК спектроскопию, мессбауэровскую 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 Ca(OH)_2 .
4. Показано, что при травлении базальтового волокна в растворе гидроксида натрия происходят 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. Показано, что присутствие следовых количеств CO_2 в обоих щелочных растворах приводит к образованию частиц карбоната кальция на поверхности волокна, который в растворе Ca(OH)_2 формируется в виде ограненных частиц и/или друз, а в растворе NaOH – в виде сфер. Показано, что 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований и обсуждении полученных результатов своему научному руководителю д.х.н. Н.И. Баклановой, а также сотрудникам Института химии твердого тела и механохимии СО РАН: к.х.н. И.В. Беленькой, д.х.н. Б.Б. Бохонову, 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), и д.ф.-м.н. С.В. Сухинину (ИГиЛ СО РАН), к.геол.-мин.н. А. Т. Титову (ИГМ СО РАН).

Автор благодарит НПО «Вулкан» (г. Оса, Пермской обл.) за предоставление базальтового волокна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Татаринцева О. С. Базальтовые технологии сегодня: состояние и перспективы // Материалы 3-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с Международным участием. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та. – 2010. – В 2 ч.: ч.1. – Р. 7–12.
2. Зимин Д. Е. Армирование цементных бетонов дисперсными материалами из базальта // Материалы 3-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с Международным участием. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – В 2 ч.: ч.1. – С. 12–15.
3. Новицкий А. Г., Ефремов. Аспекты применения базальтовой фибры для армирования бетонов // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – Київ:Товариство “Знання.”. – 2010. – №. 36. – С. 22–26.
4. Singha K. A. Short Review on Basalt Fiber // International Journal of Textile Science. – 2012. – V. 1. – № 4. – P. 19–28.
5. Gao S. L., Mäder E., Plonka R. Nanostructured coatings of glass fibers: Improvement of alkali resistance and mechanical properties // Acta Materialia. – 2007. – V. 55. – № 3. – P. 1043–1052.
6. Barhum R., Mechtcherine V. Effect of short, dispersed glass and carbon fibres on the behaviour of textile-reinforced concrete under tensile loading // Engineering Fracture Mechanics. – 2012. – V. 92. – P. 56–71.
7. Borhan T. M. Properties of glass concrete reinforced with short basalt fibre // Mater. Des. – 2012. – V. 42. – P. 265–271.
8. Джигирис Д. Д., Махова М. Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 416 с. – (Каменный век)
9. Батти Х., Принг А. Минералогия для студентов / под ред. Соколова С.В. Москва: Мир. – 2001. – 375 с.
10. Гутников С. И., Лазорьяк Б. И., Селезнев А. Н. Стекланные волокна: учебное пособие / под ред. Авдеева В. В. // Москва: МГУ. – 2010. – 53 с.

11. Yoder H. S., Tilley C. E. Origin of Basalt Magmas: An Experimental Study of Natural and Synthetic Rock Systems // Journal of Petrology. – 1962. – V. 3. – № 3. – P. 342–532.
12. Militký J., Kovačič V., Bajžík V. Mechanical Properties of Basalt Filaments // Fibres & Textill in Eastern Europe. – 2007. – V. 15. – № 5-6. – P. 64–65.
13. National Research Council (U.S.) Advanced fibers for high-temperature ceramic composites: advanced materials for the twenty-first century // Washington D.C.: National Academy Press. – 1998. – 94 p.
14. Гаршев А. В. , Кнотько, А. В., Пулькин, М. Н., Земцов, А. Н., Граменицкий, Е. Н., Иванов, В. К., Путляев, В. И., Третьяков Ю. Д. Окислительная коррозия базальтового волокна // «Коррозия: материалы, защита». – 2005. – № 7. – С. 33–39.
15. Кнотько А.В., Гаршев, А. В., Давыдова, И. Б., Путляев, В. И., Третьяков, В. К. Химические процессы при термобработке базальтового волокна // «Коррозия: Материалы, защита». – 2007. – №. 3. – С. 37–42.
16. Manylov M. S., Gutnikov S. I., Pokholok K. V., Lazoryak B. I., Lipatov Y. V. Crystallization mechanism of basalt glass fibers in air // Mendelev Communications. – 2013. – V. 23. – № 6. – P. 361–363.
17. Cooper R. F., Fanselow J. B., Poker D. B. The mechanism of oxidation of a basaltic glass: Chemical diffusion of network-modifying cations // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1996. – V. 60. – № 17. – P. 3253–3265.
18. Wei B., Song S., Cao H. Strengthening of basalt fibers with nano-SiO₂–epoxy composite coating // Materials & Design. – 2011. – V. 32. – № 8–9. – P. 4180–4186.
19. Hrynyk R., Frydrych I., Irzmanska E, Stefko A/ Thermal properties of aluminized and non-aluminized basalt fabrics // Textile Research Journal. – 2013. – V. 83. – № 17. – P. 1860–1872.
20. Каданцева А. И., Тверской В. А. Углеродные волокна: учебное пособие // М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова. – 2008. – С. 55.

21. Третьяков Ю. Д. Неорганическая химия. Химия элементов // под ред. Третьякова Ю.Д. – М.: Изд-во МГУ. – 2007. – В 3-х т., Т.1 – 249 с.
22. Бугаенко Л. Т., Рябых С. М., Бугаенко А.Л. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации // Вестник московского университета. Серия 2. Химия. – 2008. – Т. 49. – № 6. – С. 363-384.
23. Burkhard D.J.M., Scherer T. Surface oxidation of basalt glass/liquid // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – V. 352. – № 3. – P. 241–247.
24. Китайгородский И.И., Ходоковская Р.Я. Предкристаллизационный период в стекле и его значение // Стеклообразное состояние. Катализируемая кристаллизация стекла. – М.;Л.: АН СССР – 1963. – С. 31-38.
25. Militký J., Kovačič V., Rubnerová J. Influence of thermal treatment on tensile failure of basalt fibers // Engineering Fracture Mechanics. – 2002. – V. 69. – № 9. – P. 1025–1033
26. Jantzen C.M., Brown K.G., Pickett J.B. Durable Glass for Thousands of Years // I International Journal of Applied Glass Science. – 2010. – V. 1. – № 1. – P. 38–62.
27. Cheng J. Liang W., Hu Y., Chen Q., Frischat G. H. Development of a New Alkali Resistant Coating // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2003. – V. 27. – № 3. – P. 309–313.
28. Friedrich M., Schulz A., Prösch G., Walter C., Weikert D., Binh N. M., Zahn D. R. T. Investigation of Chemically Treated Basalt and Glass Fibres // Microchimica Acta. – 2000. – V. 133. – № 1–4. – P. 171–174.
29. Lapina O.B., Khabibulin D., Terskikh V.V. Multinuclear NMR study of silica fiberglass modified with zirconia // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 2011. – V. 39. – № 3–4. – P. 47–57.
30. Симонова Л. Г., Барелко В. В., Лапина О. Б., Паукштис Е. А, Терский В. В., Зайковский В. И., Бальжнимаев Б.С. Катализаторы на основе стекловолоконистых носителей. 1. Физико-химические свойства кремнеземных

стекловолокнистых носителей. // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42. – № 5. – Р. 762–772.

31. Симонова Л. Г., Барелко В. В., Лапина О. Б., Паукштис Е. А, Терских В. В., Зайковский В. И., Бальжнимаев Б. С.. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. 2. Физико-химические свойства алюмоборосиликатных стекловолокнистых носителей // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42. – № 6. – Р. 907–916.

32. Stucke M. S., Majumdar A. J. Microstructure of glass fibre-reinforced cement composites // Journal of Materials Science. – 1976. – V. 11. – № 6. – P. 1019–1030.

33. Ramachandran B. E., Velpari V., Balasubramanian N. Chemical durability studies on basalt fibres // Journal of Materials Science. – 1981. – V. 16. – № 12. – P. 3393–3397.

34. Rabinovich F. N., Zueva V. N., Makeeva L. V. Stability of Basalt Fibers in a Medium of Hydrating Cement // Glass and Ceramics. – 2001. – V. 58. – № 11–12. – P. 431–434.

35. Scheffler C., Förster T., Mäder E., Heinrich G., Hempel S., Mechtcherine V. Aging of alkali-resistant glass and basalt fibers in alkaline solutions: Evaluation of the failure stress by Weibull distribution function // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2009. – V. 355. – № 52–54. – P. 2588–2595.

36. Förster T., Scheffler C., Mäder E., Heinrich G., Jesson D. A., Watts J. F. Dissolution behaviour of model basalt fibres studied by surface analysis methods // Applied Surface Science. – 2014. – V. 322. – P. 78–84.

37. Lipatov Y. V., Gutnikov S. I., Manylov M. S., Zhukovskaya E. S., Lazoryak B. I. High alkali-resistant basalt fiber for reinforcing concrete // Materials & Design. – 2015. – V. 73. – P. 60–66.

38. Тейлор Х. Химия цемента // М.: Мир. - 1996. – 560 с.

39. Sinica M., Sezeman G. A., Mikulskis D., Kligys M., Česnauskas V. Impact of complex additive consisting of continuous basalt fibres and SiO₂ microdust on

strength and heat resistance properties of autoclaved aerated concrete // Construction and Building Materials. – 2014. – V. 50. – P. 718–726..

40. Jung T.H., Subramanian R.V. Alkali resistance enhancement of basalt fibers by hydrated zirconia films formed by the sol-gel process // Journal of Materials Research – 1994. – V. 9. – № 4. – P. 1006–1013.

41. Блюменталь У.Б. Химия циркония / под ред. Комиссаровой Л.Н., Сеницына В.И. – М: Издательство иностранной литературы – 1963. – 345 с.

42. Muha G.M., Vaughan P.A. Structure of the Complex Ion in Aqueous Solutions of Zirconyl and Hafnium Oxyhalides // The Journal of Chemical Physics. – 1960. – V. 33. – № 1. – P. 194.

43. Matsui K., Ohgai M. Formation Mechanism of Hydrous-Zirconia Particles Produced by Hydrolysis of $ZrOCl_2$ Solutions // Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – V. 80. – № 8. – P. 1949–1956.

44. Matsui K., Ohgai M. Formation Mechanism of Hydrous-Zirconia Particles Produced by Hydrolysis of $ZrOCl_2$ Solutions: II // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – V. 83. – № 6. – P. 1386–1392.

45. Matsui K., Ohgai M. Formation Mechanism of Hydrous-Zirconia Particles Produced by Hydrolysis of $ZrOCl_2$ Solutions: III, Kinetics Study for the Nucleation and Crystal-Growth Processes of Primary Particles // Journal of the American Ceramic Society. – 2001. – V. 84. – № 3. – P. 2303–2312.

46. Matsui K., Ohgai M. Formation Mechanism of Hydrous-Zirconia Particles Produced by Hydrolysis of $ZrOCl_2$ Solutions: IV, Effects of $ZrOCl_2$ Concentration and Reaction Temperature // Journal of the American Ceramic Society. – 2002. – V. 85. – № 3. – P. 545–553.

47. Козик В.В., Борило Л.П., Шульпеков А.М. Синтез, фазовый состав и оптические характеристики тонких пленок системы ZrO_2 - Y_2O_3 // Неорганические материалы – Т. 37. – № 1. – С. 56–59.

48. Lee, J., Li, H., Lee, W.Y., Lance, M.J. Effects of Oxygen Partial Pressure on the Nucleation Behavior and Morphology of Chemically-Vapor-Deposited Zirconia

on Hi-Nicalon Fiber and Si // Journal of the American Ceramic Society. – 2003. – V. 86. – P. 2031-2036

49. Li, H., Lee, J., Libera, M. R., Lee, W. Y., Kebbede, A., Lance, M. J., Wang, H., Morsher, G.N. Morphological Evolution and Weak Interface Development within CVD-Zirconia Coating Deposited on Hi-Nicalon Fiber // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – V. 85. – P. 1561-1568.

50. Горошенко А. Я. Химия титана // Киев: Наук. думка. – 1970. – 414 с.

51. Sobczyk-Guzenda A., Szymanowski H., Jakubowski W., Błasińska A., Kowalski J., Gazicki-Lipman M. Morphology, photocleaning and water wetting properties of cotton fabrics, modified with titanium dioxide coatings synthesized with plasma enhanced chemical vapor deposition technique // Surface and Coatings Technology – 2013. – V. 217. – P. 51–57.

52. Mejía M.I., Marín J.M., Restrepo G., Pulgarín C., Kiwi J. Photocatalytic evaluation of TiO₂/nylon systems prepared at different impregnation times // Catalysis Today. – 2011. – V. 161. – № 1. – P. 15–22.

53. Zhang H., Zhu H., Sun R. Fabrication of photocatalytic TiO₂ nanoparticle film on PET fabric by hydrothermal method // Textile Research Journal. – 2012. – V. 82. – № 8. – P. 747–754.

54. Blanco E., González-Leal J. M., Ramírez-del Solar M. Photocatalytic TiO₂ sol-gel thin films: Optical and morphological characterization // Solar Energy. – 2015. – V. 122. – P. 11–23.

55. Bozzi A., Yuranova T., Kiwi J. Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO₂-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2005. – V. 172. – № 1. – P. 27–34.

56. Chen L., Yang S., Mäder E., Ma P. C. Controlled synthesis of hierarchical TiO₂ nanoparticles on glass fibres and their photocatalytic performance // Dalton Trans. – 2014. – V. 43. – № 33. – P. 12743–12753.

57. Fujishima A., Zhang X., Tryk D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena // *Surface Science Reports*. – 2008. – V. 63. – № 12. – P. 515–582.
58. Lin C. H., Lee J. W., Chang C. Y., Chang Y. J., Lee Y. C., Hwa, M. Y. Novel TiO₂ thin films/glass fiber photocatalytic reactors in the removal of bioaerosols // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – V. 205. – P. S341–S344.
59. Liuxue Z., Xiulian W., Peng L., Zhixing S. Photocatalytic activity of anatase thin films coated cotton fibers prepared via a microwave assisted liquid phase deposition process // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V. 201. – № 18. – P. 7607–7614.
60. Yu H., Lee S. C., Yu J., Ao C. H. Photocatalytic activity of dispersed TiO₂ particles deposited on glass fibers // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – V. 246. – № 1-2. – P. 206–211.
61. Зима, Татьяна Мефодьевна. Образование наноразмерных оксидов алюминия, титана и циркония при получении электрохимическим золь-гель-способом : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.21 / Зима Татьяна Мефодьевна; [Место защиты: Ин-т химии твердого тела и механохимии СО РАН].- Новосибирск, 2010.- 186 с.: ил. РГБ ОД, 61 11-2/289.
62. Dong Y., Bai Z., Zhang L., Liu R., Zhu T. Finishing of cotton fabrics with aqueous nano-titanium dioxide dispersion and the decomposition of gaseous ammonia by ultraviolet irradiation // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – V. 99. – № 1. – P. 286–291.
63. Pradhan S. K., Reucroft P. J., Yang F., Dozier A. Growth of TiO₂ nanorods by metalorganic chemical vapor deposition // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – V. 256. – № 1–2. – P. 83–88.
64. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science the physics and chemistry of sol-gel processing // Boston: Academic Press. – 1990. – 908 с.
65. Piwoński I. Preparation method and some tribological properties of porous titanium dioxide layers // *Thin Solid Films*. – 2007. – V. 515. – № 7-8. – P. 3499–3506.

66. Innocenzi P., Kidchob T., Malfatti L., S. Costacurta, Takahashi M., Piccinini M., Marcelli A. In-situ study of sol-gel processing by time-resolved infrared spectroscopy // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2008. – V. 48. – № 1-2. – P. 253–259.
67. Katsumata K., Nakajima A., Yoshida N., Watanabe T., Kameshima Y., Okada K. Preparation and characterization of TiO₂ thin films using vacuum ultraviolet light in a sol-gel process // *Surface Science*. – 2005. – V. 596. – № 1-3. – P. 197–205.
68. Galkina O. L., Sycheva A., Blagodatskiy A., Kaptay G., Katanaev V. L., Seisenbaeva G. A., Kessler V. G., Agafonov A.V. The sol-gel synthesis of cotton/TiO₂ composites and their antibacterial properties // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – V. 253. – P. 171–179.
69. Линсен Б. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / пер. Высоцкий З.З. – М.: Мир. – 1973. – 648.
70. Попов В. В. Образование дисперсных систем оксидов, оксигидроксидов и гидроксидов элементов // М. : НИИТЭХИМ – 1991. – 78 с
71. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К. А. Большакова. – М.: Высш. шк. –1976. – Т. 2. – 360 с.
72. Sugimoto T., Zhou X., Muramatsu A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method. 1. Solution chemistry of Ti(OH)_(n)⁽⁴⁻ⁿ⁾⁺ complexes // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – V. 252. – № 2. – P. 339–346.
73. Sugimoto T., Zhou X. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by the gel-sol method 2. Adsorption of OH⁻ Ions to Ti(OH)₄ gel and TiO₂ particles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – V. 252. – № 2. – P. 347–353.
74. Sugimoto T., Zhou X., Muramatsu A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method. 3. Formation process and size control // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – V. 259. – № 1. – P. 43–52.
75. Sugimoto T., Zhou X., Muramatsu A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method. 4. Shape control // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – V. 259. – № 1. – P. 53–61.

76. Cieślak M., Celichowski G., Giesz P., Nejman A., Puchowicz D., Grobelny J. Formation of nanostructured TiO₂-anatase films on the basalt fiber surface // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – V. 276. – P. 686–695.
77. Dorigato A., Pegoretti A. Fatigue resistance of basalt fibers-reinforced laminates // *Journal of Composite Materials.* – 2012. – V. 46. – № 15. – P. 1773–1785.
78. Gao S.-L., Mäder E. Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* – 2002. – V. 33. – № 4. – P. 559–576.
79. Cerny M., Glogar P., Sucharda Z. Mechanical Properties of Basalt Fiber Reinforced Composites Prepared by Partial Pyrolysis of a Polymer Precursor // *Journal of Composite Materials.* – 2009. – V. 43. – № 9. – P. 1109–1120.
80. Černý M., Glogar P., Sucharda Z., Chlup Z., Kotek J. Partially pyrolyzed composites with basalt fibres – Mechanical properties at laboratory and elevated temperatures // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* – 2009. – V. 40. – № 10. – P. 1650–1659.
81. Akhlaghi F., Eslami-Farsani R., Sabet S. Synthesis and characteristics of continuous basalt fiber reinforced aluminum matrix composites // *Journal of Composite Materials.* – V. 47. – № 27. – P. 3379–3388.
82. Vannan E., Vizhian P. Prediction of the Elastic Properties of Short Basalt Fiber Reinforced Al Alloy Metal Matrix Composites // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering.* – 2014. – V. 02 – № 1. – P. 61–69.
83. High C., Seliem H. M., El-Safty A., Rizkalla S. H. Use of basalt fibers for concrete structures // *Construction and Building Materials.* – 2015. – V. 96. – P. 37–46.
84. Ge W., Zhang J., Cao D., Tu Y. Flexural behaviors of hybrid concrete beams reinforced with BFRP bars and steel bars // *Construction and Building Materials.* – 2015. – V. 87. – P. 28–37.

85. Samanta A., Chanda D. K., Das P. S., Ghosh J., Mukhopadhyay A. K., Dey A. Synthesis of Nano Calcium Hydroxide in Aqueous Medium // Journal of the American Ceramic Society – 2015. – V. 99. – № 3 – P. 787–795.
86. Wojdyr M. Fityk : a general-purpose peak fitting program // Journal of Applied Crystallography. – 2010. – V. 43. – № 5. – P. 1126–1128.
87. Власов А. Г. Инфракрасные спектры щелочных силикатов. /Под ред. А.Г. Власова и В.А. Флоринской – Л.: Химия – 1970. – 334 с.
88. Hiemstra T., Van Riemsdijk W., Bolt G.. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach // Journal of Colloid and Interface Science. – 1989. – V. 133. – № 1. – P. 91–104.
89. Hiemstra T., De Wit J. C., Van Riemsdijk W. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach // J Journal of Colloid and Interface Science. – 1989. – V. 133. – № 1. – P. 105–117.
90. Hiemstra T., Venema P., Riemsdijk W.H.V. Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)oxides: The Bond Valence Principle // Journal of Colloid and Interface Science. – 1996. – V. 184. – № 2. – P. 680–692.
91. Haul R. S. J. Gregg, K. S. W. Sing Adsorption, surface area, and porosity // Academic Press. – 1991 – P. 303.
92. Baklanova N. I., Titov A. T., Boronin A. I, Kosheev S. V. The yttria-stabilized zirconia interfacial coating on Nicalon fiber, J.Eur.Ceram.Soc. – 2006. – V.26. – № 9. – P. 1725-1736.
93. Marinsek M., Macek J., Meden T. Starved Water Hydrolysis of Different Precursors and its Influence on the Properties of the Precipitated Zirconia// Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2002. – V.23. – P.119-127.
94. Collins D. E., Rogers K. A., Bowman K. J. Crystallization of Metastable Tetragonal Zirconia from the Decomposition of a Zirconium Alkoxide Derivative// J.Eur.Ceram.Soc. – 1995. – V.15. – № 11. – P.1119-1124.

95. Tomaszewski H., Godwod K. Influence of Oxygen Partial Pressure on the Metastability of Undoped Zirconia Dispersed in Alumina Matrix//J. Eur.Ceram.Soc. – 1995. – V. 15. – № 1. – P.17-23.
96. Stachs O., Gerber Th., Petkov V. The Formation of Zirconium Oxide Gels in Alcoholic Solution//J. Sol-Gel Sci.Techn. – 1999. – V.15. – N1. – P.23-30.
97. Lawson S. Environmental Degradation of Zirconia Ceramics//J.Eur.Ceram.Soc. – 1995. - V.15, N6. - P.485-502.
98. Li H., Lee J., Lee W.Y. Effects of air leaks on the phase content, microstructure, and interfacial behavior of CVD zirconia on SiC fiber//Ceram. Eng. Sci. Proc. B. – 2002. – V.23, N4. – P.261-268.
99. Li H., Lee J., Libera M. R., Lee W.Y., Kebbede A., Lance M. J., Wang H., Morsher G.N. Morphological evolution and weak interface development within chemical-vapor-deposited zirconia coating deposited on Hi-Nicalon™ fiber//J.Am.Ceram.Soc. – 2002. – V.85. – № 6. – P. 1561–1568.
100. Song C.F., Lü M. K., Yang P., Xu D., Yuan D. R. Structure and photoluminescence properties of sol–gel TiO_2 – SiO_2 films // Thin Solid Films. – 2002. – V. 413. – № 1-2. – P. 155–159.
101. Troitzsch U., Christy A.G., Ellis D. J. The crystal structure of disordered (Zr,Ti) O_2 solid solution including srilankite: evolution towards tetragonal ZrO_2 with increasing Zr // Physics and Chemistry of Minerals. – 2005. – V. 32. – № 7. – С. 504–514.
102. Каракчиев Л. Г., Зима Т. М., Ляхов Н. З. Низкотемпературный синтез титаната циркония // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 469–473.
103. 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.
104. Рыбин, В.А. Щелочеустойчивое 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.

105. 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.
106. Шишелова Т. И., Созинова Т. В., Коновалова А.. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах: Учебное пособие. М: Академия естествознания. – 2010. – 88 с.
107. Koga N., Tsuru K., Takahashi I., Ishikawa K. Effects of humidity on calcite block fabrication using calcium hydroxide compact // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – № 8. – P. 9482–9487.
108. Мирасов В. Ш. Формирование нанодисперсного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, имеющего пластинчатую форму кристаллов, методом окисления соединений железа (II) с последующей гидротермальной обработкой оксигидроксидов железа (III): диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.04. Челябинск: [Место защиты: ФГБОУ ВПО ЮУрГУ]. – 2014. – 129 с.
109. Wei B., Cao H., Song S. Environmental resistance and mechanical performance of basalt and glass fibers // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – V. 527. – № 18-19. – P. 4708–4715.
110. Park S.H., Kim D. J., Ryu G. S., Koh K. T. Tensile behavior of Ultra High Performance Hybrid Fiber Reinforced Concrete // *Cement and Concrete Composites*. – 2012. – V. 34. – № 2. – P. 172–184.
111. Rybin V. A., Utkin A. V., Baklanova N. I. Alkali resistance, microstructural and mechanical performance of zirconia-coated basalt fibers // *Cement and Concrete Research*. – 2013. – V. 53. – P. 1–8.
112. Красовский П. С. Бетоны с заданными свойствами для климатических условий Дальнего Востока. Учебное пособие в двух частях. Ч.1: Тяжелые бетоны: – Хабаровск: Изд-во ГОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения», 2007. – 130 с.