

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 666.982.24

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.3.1/28>**Глуховський В.В.**

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ЗАЛЕЖНІСТЬ ІНТЕНСИВНОСТІ ПРОЦЕСІВ КОРОЗІЇ АРМУЮЧОГО КОМПОНЕНТУ ВІД ПАРАМЕТРІВ ПОРИСТОСТІ КОМПОЗИТУ

У статті представлені результати дослідження залежності швидкості деградації скляних армуючих волокон від дії агресивних новоутворень твердіючого неорганічного в'язучого та швидкості процесів дифузії агресивних новоутворень, яка визначається параметрами порової структури твердіючої матриці.

Властивості композитних матеріалів залежать не тільки від фізико-хімічних властивостей компонентів, але і від міцності зв'язку між ними. Максимальна міцність досягається, якщо між матрицею і армуючими елементами відбувається утворення твердих розчинів або хімічних сполук. Будь-який зразок класу композитних матеріалів представляє собою комбінацію в певних пропорціях основних (матриці, неорганічного наповнювача) і додаткових компонентів [1].

Властивості дисперсно-армованих композитів на основі неорганічних в'язучих та тонких мінеральних волокон або склоцементних композиційних матеріалів залежать від складу компонентів, марки цементу, водоцементного відношення, щільності цементної матриці, виду та складу волокна, їхньої орієнтації і рівномірності розподілу в об'ємі, технологій виробництва та умов експлуатації виробів. Взаємодія окремих компонентів та складових композиційних матеріалів відбувається за поверхнями розділу. При армуванні цементних матриць скляними нелугостійкими волокнами взаємодія окремих компонентів відбувається при їх взаємному розчиненні.

Композиції на основі портландцементу і скляного волокна через один рік після виготовлення характеризуються міцністю при розтягненні в межах 9–65 МПа при об'ємному змісті волокна до 10%. Склоцементні матеріали характеризуються також високим опором ударним навантаженням, що є наслідком високої тріщиностійкості і наявності в'язкого характеру руйнування при усіх видах напруженого стану.

Ключові слова: композиційний матеріал, неорганічні в'язучі, скляні волокна, міцність на розтяг при згині, розмір капілярних пор.

Постановка проблеми. Композиційні матеріали на основі неорганічного в'язучого та скляного волокна є багатокомпонентною системою, стан якої залежить від великої кількості внутрішніх та зовнішніх факторів. До внутрішніх чинників, що впливають на стан системи, можна віднести склад в'язучого, кількість скловолокна, водоцементне відношення, кількість добавок і заповнювача. Кількісна зміна одного або кількох з цих параметрів спричиняє різку зміну структури композиції, її пористості, лужності середовища, впливає на величину деформації. До зовнішніх факторів можна віднести температуру тепловологої обробки, температуру і вологість середовища зберігання та експлуатації, діючі навантаження.

Очевидно, всі перераховані вище фактори безпосередньо впливають на швидкість зміни характеристик міцності композиції. Тому дослідження, присвячені вивченню ступеня впливу цих факторів, можна поділити на дві основні групи. Перша група – дослідження впливу складу композиції на її властивості. Друга – дослідження залежності властивостей композиції від умов зберігання та експлуатації.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Насамперед на корозію скляних волокон безпосередній вплив робить вибір в'язучого. Збільшення лужності середовища матеріалу матриці підвищує швидкість корозії волокна. Цим пояснюється вища стійкість волокон

у глиноземистому цементі у порівнянні з портландцементом. Тому автори багатьох робіт пропонують використовувати для скловолокнистих композицій глиноземистий та інші мало вапняні цементи, а також цемент із добавками метакао-ліну (до 25%) та мікрокремнезему (до 25%) [2].

Так само відомо, що зміни властивостей композитивів на основі цементу армованого скловолокном у часі є результатом дії лужного середовища матриці та процесу ущільнення матриці у зоні її контакту зі скловолокном, що дозволяє стверджувати, що мікроструктура новоутворень в зоні контакту суттєво впливає на довговічність композиції [3].

Залежність між характером структури композиції та кінетикою втрати нею міцності добре ілюструється на прикладі склопластиків. Основною причиною падіння міцності склопластиків є вилугування скляних волокон водою, яка просочується до їхньої поверхні, дифундуючи по порах матриці. Зменшення або повного згасання цього процесу можна досягти, вводючи в композицію апрети, що знижує пористість і тим самим зменшує корозію волокна. Аналогічний механізм корозії спостерігається при дослідженні роботи склопластикової арматури у бетоні [4], основною причиною якого є лужна корозія склопластикових стрижнів.

На підставі вищезазначеного можливо припустити, що на корозію скловолокна в середовищі неорганічного в'язучого, що твердіє, може впливати пористість цементної матриці, оскільки значення цього параметру багато в чому визначає процеси масопереносу речовини в тілі композиції. Відомо, що швидкість будь-якої хімічної взаємодії залежить не тільки від концентрації та реакційної здатних компонентів, що беруть участь у реакції, а й від умов, у яких протікає сама реакція. Якщо представити швидкість реакції (V) як залежності: $V = C / (1/k + 1/b)$, де k – константа швидкості хімічної взаємодії, b – коефіцієнт масопереносу, C – концентрація реакційно здатних компонентів у зоні реакції, то стає очевидним, що за певних умов на швидкість реакції буде впливати і коефіцієнт масопереносу речовини. Швидкість масопереносу, на певних стадіях розвитку склоцементної композиції, буде різною. Оскільки вже в момент змішування цементу водою значення рН рідкої фази різко збільшується, можна вважати, що взаємодія між скловолокном і продуктами гідратації починається в момент їх контакту, тобто в момент формування. На цій стадії швидкість реакції

повністю залежатиме від коефіцієнта швидкості хімічної взаємодії, значення якого буде обумовлена мінералогічним складом в'язучого і хімічним складом волокна.

Надалі, при коагуляції та кристалізації новоутворень, а також внаслідок підвищення концентрації продуктів взаємодії між волокном і новоутвореннями твердіючого в'язучого в зоні контакту, вплив процесу масопереносу зростатиме. Це обумовлюється наявністю наступних чинників. По – перше, зі збільшенням кількості твердої фази, швидкість дифузії в якій як мінімум на два порядки нижче, ніж при дифузії в рідкій фазі. По – друге, зменшення значення загальної пористості цементного каменю з часом. В – третє, малою розчинністю продуктів реакції між волокном і новоутвореннями в'язучого, які, як відомо, в основному представлені низькоосновними гідросилікатами кальцію [2]. Таким чином, можна припустити, що в кінцевому підсумку значення дифузійного опору ($1/b$) перевищить значення кінетичного опору ($1/k$) і процес взаємодії перейде в область дифузійного контролю, після чого швидкість корозії волокна стабілізується і надалі повністю залежатиме від структури новоутворень, які заповнюють зону контакту.

Якщо прийняти запропоновану гіпотезу про наявність дифузійного контролю над процесами хімічної корозії склоарматури за робочу, то можна припустити, що на певній стадії розвитку склоцементної композиції швидкість хімічної взаємодії між скловолокном та продуктами гідратації матриці залежатиме від параметрів, що характеризують мікроструктуру системи. Беручи до уваги, що твердіюче в'язуче, залежно від його мінералогічного складу, набуває властивості цементного каменю вже до 7–28 діб нормального твердіння, а період інтенсивної втрати міцності склоцементних композицій припадає на більш тривалий проміжок часу, можливо припустити, що швидкість падіння міцності композиції і тривалість самого періоду втрати міцності залежатиме від параметрів, які безпосередньо впливають на характеристики порової структури цементного каменю.

Постановка завдання. Метою статті є дослідження з встановлення залежності інтенсивності процесів корозії мінерального армуючого компоненту від параметрів пористості склоцементних композиційних матеріалів.

Виклад основного матеріалу. В якості об'єктів дослідження були використані

композиції на основі портландцементу і лужного цементу та скляних волокон алюмоборосилікатного складу та ті самі волокна з захисним покриттям на основі поліметилфенілсилоксанові смоли.

Параметри порової структури композицій визначалися у відповідності з [5] за кінетику водопоглинання яка описується рівнянням:

$$W_t = W_m \left[1 - e^{-(\lambda t)^\alpha} \right] \quad (1),$$

де: W_t – водопоглинання зразка за час t у відсотках за масою; W_m – повне водопоглинання зразка; e – основа натурального логарифма; t – час водопоглинання, годин; λ – показник середнього розміру відкритих капілярних пор, який дорівнює границі відношення прискорення процесу водопоглинання до його швидкості; α – показник однорідності розмірів відкритих капілярних пор. Методика [5] передбачає визначення основних коефіцієнтів рівняння (1) за результатами гідростатичного зважування зразків композиції у різні періоди часу. Отримані результати гідростатичного зважування дозволяють також розрахувати значення відкритої капілярної пористості (%) та значення середньої густини (кг/м^3) композиційного матеріалу.

При дослідженнях використовувалися зразки склоцементних композицій виготовленні на основі портландцементу при В/Ц 0,25; 0,30; 0,35 та 0,40 та на основі шлаколужного цементу з Р/Ш 0,30; 0,35 та 0,40. У якості одиничного значення при визначенні межі міцності при згині досліджуваних композицій приймалося середнє арифметичне результатів випробування трьох зразків, параметри порової структури композицій визначалися за результатом випробування шести зразків.

Результати випробування композиційних матеріалів на основі портландцементу армованих незахищеними скляними волокнами та волокнами з захисним покриттям після їх тверднення у нормальних умовах представлені у таблиці 1.

Отримані результати вказують на те, що у віці 28 діб композиції на основі незахищеного волокна характеризуються більш високим рівнем міцності (30,4...41,0 МПа) у порівнянні з композиціями на основі скляних волокон з захисними покриття (29,5...34,7 МПа). З часом, у віці 360 діб, вказана тенденція змінюється на протилежну, Міцність композицій на основі захищеного волокна (22,4...23,5 МПа) перевищує аналогічний показник композицій на основі незахищеного скловолокна (11,8...16,8 МПа).

Показник середнього розміру відкритих капілярних пор композицій на основі незахищеного волокна, на всіх етапах розвитку досліджуваних композицій, перевищує аналогічний показник композицій на основі захищеного волокна.

З метою визначення залежності інтенсивності процесів корозії мінерального армуючого компонента від показника середнього розміру відкритих капілярних пор (λ) було визначено швидкість зменшення міцності на розтяг при згині (табл. 2) на різних етапах розвитку композицій за формулою:

$$V_i = \frac{R_1 - R_2}{t_2 - t_1} \quad (2)$$

де: V_i – швидкість зменшення міцності на розтяг при згині за певний період тверднення композиції, МПа/доба; R_1, R_2 – міцність на розтяг при згині, МПа, після тверднення композиції на протязі періоду t_1 та t_2 діб, відповідно, де $t_1 > t_2$.

Таблиця 1

Межа міцності на розтяг при згині ($R_{зг}$) та показник середнього розміру відкритих капілярних пор (λ) композицій на основі портландцементу при твердненні у нормальних умовах

Показник	В/Ц	Значення показника для композицій на основі портландцементу та							
		незахищеного скловолокна після тверднення на протязі, діб				захищеного скловолокна після тверднення на протязі, діб			
		28	90	180	360	28	90	180	360
$R_{зг}$, МПа	0,25	30,4	22,4	17,6	14,1	29,5	26,0	25,0	23,4
	0,30	39,4	25,9	20,5	13,6	37,3	30,4	29,8	23,5
	0,35	39,9	27,2	22,7	16,8	35,2	29,0	26,0	23,5
	0,40	41,0	25,9	20,7	11,8	34,7	26,9	24,2	22,4
λ , відносних одиниць	0,25	6,4	5,3	3,5	2,5	2,0	1,0	0,6	0,3
	0,30	10,2	5,3	4,0	2,9	2,3	1,2	0,7	0,3
	0,35	9,5	4,7	4,0	2,9	2,4	1,5	0,9	0,6
	0,40	13,0	6,5	5,0	3,3	2,8	1,7	0,7	0,4

Швидкість зменшення міцності на розтяг при згині композицій на основі портландцементу при твердненні у нормальних умовах

В/Ц	Швидкість зменшення міцності на розтяг при згині, МПа/доба, композицій армованих					
	незахищеним скловолокном у період тверднення, діб			захищеним скловолокном у період тверднення, діб		
	28–90	90–180	180–360	28–90	90–180	180–360
0,25	0,13	0,05	0,02	0,06	0,01	0,01
0,30	0,22	0,06	0,04	0,11	0,01	0,04
0,35	0,20	0,05	0,03	0,10	0,03	0,01
0,40	0,24	0,06	0,05	0,13	0,03	0,01

Залежність швидкості зменшення міцності на розтяг при згині композицій від показника середнього розміру відкритих капілярних пор, значення якого було визначено на початку періоду, представлено на рисунку 1.

Результати випробування композиційних матеріалів на основі портландцементу армованих незахищеними скляними волокнами та волокнами з захисним покриттям після їх тверднення при пропарюванні представлені у таблиці 3.

Отримані результати вказують на те, що після тепловологої обробки композицій на протязі 3,0 годин композиції на основі незахищеного волокна характеризуються меншим рівнем міцності (15,5...19,3 МПа) у порівнянні з композиціями на основі скляних волокон з захисними покриття (22,0...27,5 МПа). Із збільшенням

терміну тепловологої обробки до 31,0 години ця тенденція зберігається, міцність композицій на основі захищеного волокна (15,0...16,9 МПа) перевищує аналогічний показник композицій на основі незахищеного скловолокна (10,8...13,4 МПа).

Показник середнього розміру відкритих капілярних пор композицій на основі незахищеного волокна, на всіх етапах розвитку досліджуваних композицій, перевищує аналогічний показник композицій на основі захищеного волокна, що повторює тенденцію для композицій які тверднуть у нормальних умовах.

Швидкість зменшення міцності на розтяг при згині для композицій які тверділи при пропарюванні (МПа/год) на різних етапах розвитку композицій представлені у таблиці 4.

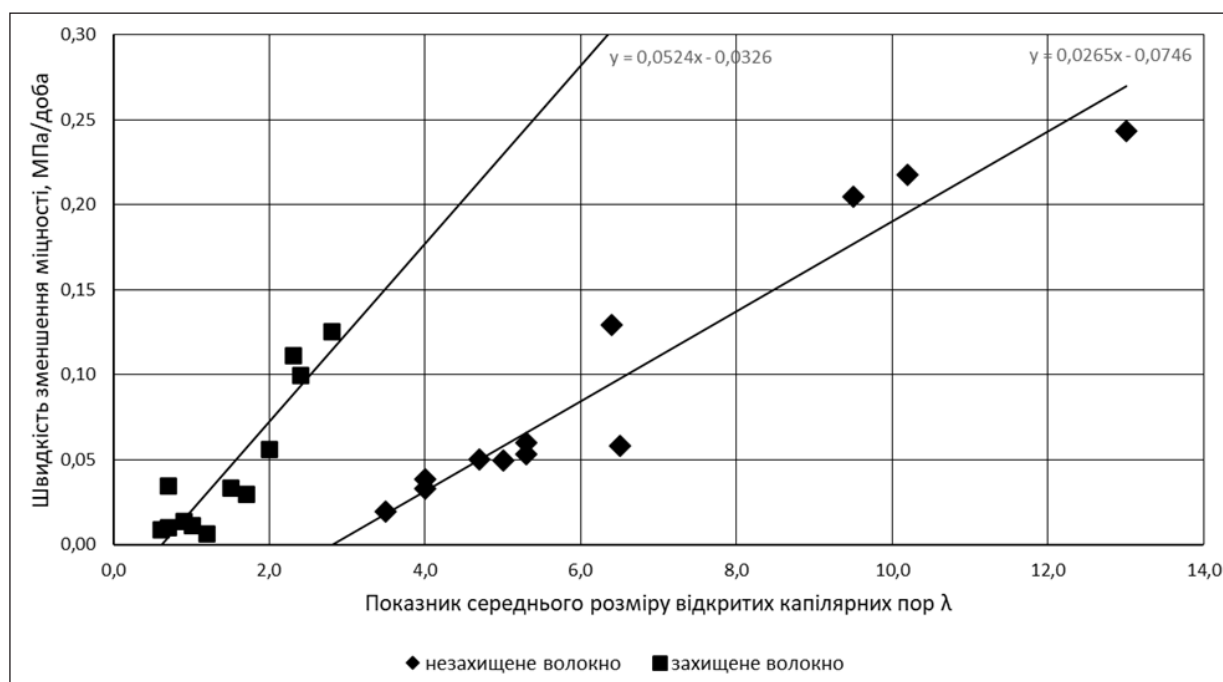


Рис. 1. Залежність швидкості зменшення міцності на розтяг при згині композицій від показника середнього розміру відкритих капілярних пор у композицій на основі портландцементу при твердненні у нормальних умовах

Таблиця 3

Межа міцності на розтяг при згині ($R_{зг}$) та показник середнього розміру відкритих капілярних пор (λ) композицій на основі портландцементу після їх тверднення при пропарюванні

Показник	В/Ц	Значення показника для композицій на основі портландцементу та							
		незахищеного скловолкна після пропарювання на протязі, годин				захищеного скловолкна після пропарювання на протязі, годин			
		3,0	6,0	15,5	31,0	3,0	6,0	15,5	31,0
$R_{зг}$, МПа	0,25	15,5	13,4	11,5	10,8	22,0	19,5	17,6	16,9
	0,30	17,3	15,5	13,0	12,1	25,5	22,5	18,5	15,0
	0,35	19,3	17,0	15,4	13,4	27,9	24,0	19,8	15,5
	0,40	18,0	15,5	13,4	12,0	27,5	23,3	20,3	16,2
λ , відносних одиниць	0,25	4,6	3,9	3,6	1,9	2,5	1,1	0,7	0,5
	0,30	5,0	4,2	3,8	2,2	3,0	1,8	1,4	0,7
	0,35	5,4	4,5	3,8	2,5	3,9	1,8	1,4	0,8
	0,40	6,1	4,7	4,2	2,9	4,7	1,9	1,8	1,0

Таблиця 4

Швидкість зменшення міцності на розтяг при згині композицій на основі портландцементу після їх тверднення при пропарюванні

В/Ц	Швидкість зменшення міцності на розтяг при згині, МПа/год, композицій армованих					
	незахищеним скловолкном у період пропарювання, годин			захищеним скловолкном у період пропарювання, годин		
	3,0–6,0	6,0–15,5	15,5–31,0	3,0–6,0	6,0–15,5	15,5–31,0
0,25	0,70	0,20	0,05	0,83	0,20	0,05
0,30	0,60	0,26	0,06	1,00	0,42	0,23
0,35	0,77	0,17	0,13	1,30	0,44	0,28
0,40	0,83	0,22	0,09	1,40	0,32	0,26

Залежність швидкості зменшення міцності на розтяг при згині композицій при пропарюванні від показника середнього розміру відкритих капілярних пор, значення якого було визначено на початку періоду, представлено на рисунку 2.

Результати випробування композиційних матеріалів на основі шлаколузкого цементу [6] армованих незахищеними скляними волокнами та волокнами з захисним покриттям після їх тверднення у нормальних умовах представлені у таблиці 5.

Отримані результати вказують на те, що початковий рівень міцності композицій на основі лужного цементу і незахищеного скловолкна (29,5...32,5 МПа) менший аналогічного показника композицій армованих захищеним волокном (42,3...46,4 МПа). На відміну від композицій на основі портландцементу, у разі використання лужного цементу, міцність композицій у період нормального тверднення 28...90 діб або практично не змінюється при використанні незахищеного волокна, або зростає при використанні захищеного волокна до рівня 47,2...50,7 МПа.

З часом, у віці 360 діб, міцність композицій на основі захищеного волокна (15,0...16,4 МПа) перевищує аналогічний показник композицій на основі незахищеного скловолкна (9,9...10,6 МПа). У порівнянні з композиціями на основі портландцементу, міцність композицій на основі лужного цементу у віці 360 діб характеризується меншим рівнем міцності, а саме 15,0...16,4 МПа і 22,4...23,5 МПа у разі використання захищеного скловолкна та 9,9...10,6 МПа і 11,8...16,8 МПа у разі використання незахищеного скловолкна.

Швидкість зменшення міцності на розтяг при згині для композицій які тверділи у нормальних умовах на основі лужного цементу (МПа/доба) на різних етапах розвитку композицій представлені у таблиці 6.

Залежність швидкості зменшення міцності на розтяг при згині композицій на основі лужного цементу від показника середнього розміру відкритих капілярних пор, значення якого було визначено на початку періоду, представлено на рисунку 3.

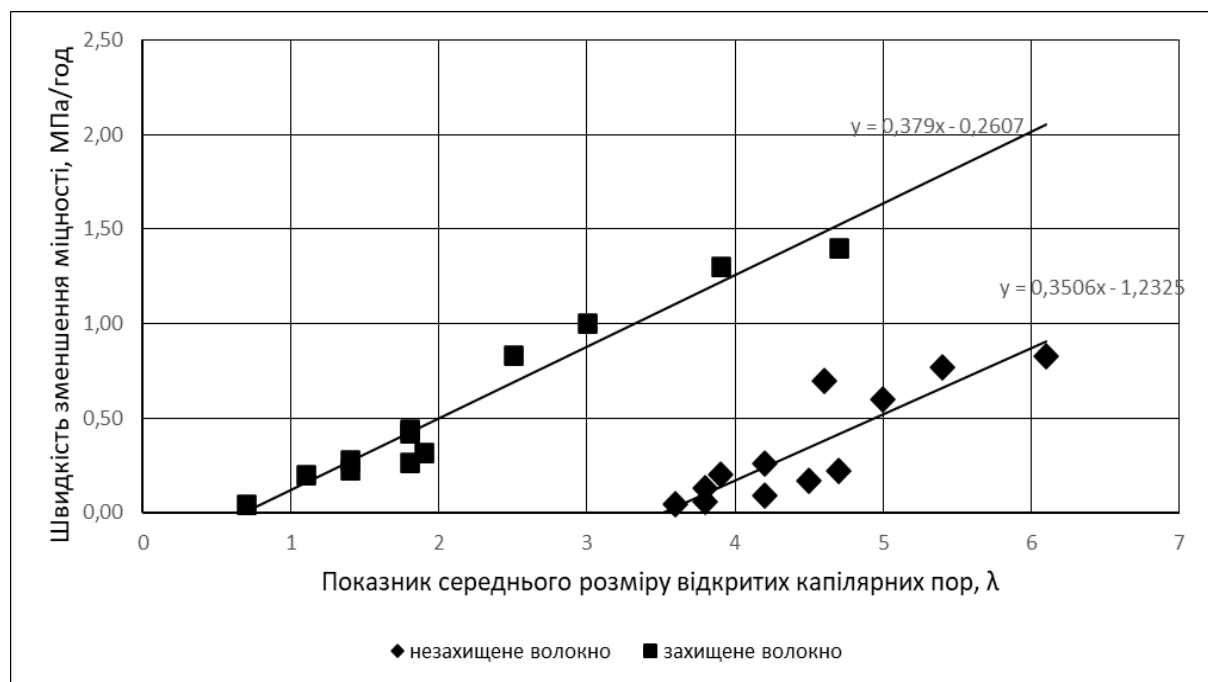


Рис. 2. Залежність швидкості зменшення міцності на розтяг при згині композицій від показника середнього розміру відкритих капілярних пор у композицій на основі портландцементу при пропарюванні

Таблиця 5

Межа міцності на розтяг при згині ($R_{зг}$) та показник середнього розміру відкритих капілярних пор (λ) композицій на основі шлаколужного цементу при твердненні у нормальних умовах

Показник	В/Ц	Значення показника для композицій на основі лужного цементу та							
		незахищеного скловолокна				захищеного скловолокна			
		після тверднення на протязі, діб				після тверднення на протязі, діб			
		28	90	180	360	28	90	180	360
$R_{зг}$, МПа	0,30	29,5	29,4	21,7	10,6	42,3	49,1	29,8	16,4
	0,35	32,5	31,3	18,6	10,3	46,4	50,7	31,0	15,5
	0,40	30,6	30,2	17,6	9,9	46,0	47,2	31,9	15,0
λ , відносних одиниць	0,30	0,23	0,18	0,10	0,27	0,35	0,32	0,12	0,23
	0,35	0,35	0,30	0,13	0,29	0,44	0,29	0,17	0,31
	0,40	0,70	0,28	0,10	0,33	0,75	0,25	0,15	0,18

Таблиця 6

Швидкість зменшення міцності на розтяг при згині композицій на основі лужного цементу при твердненні у нормальних умовах

В/Ц	Швидкість зменшення міцності на розтяг при згині, МПа/доба, композицій армованих					
	незахищеним скловолокном			захищеним скловолокном		
	у період тверднення, діб			у період тверднення, діб		
	28–90	90–180	180–360	28–90	90–180	180–360
0,25	0,13	0,05	0,02	0,06	0,01	0,01
0,30	0,22	0,06	0,04	0,11	0,01	0,04
0,35	0,20	0,05	0,03	0,10	0,03	0,01
0,40	0,24	0,06	0,05	0,13	0,03	0,01

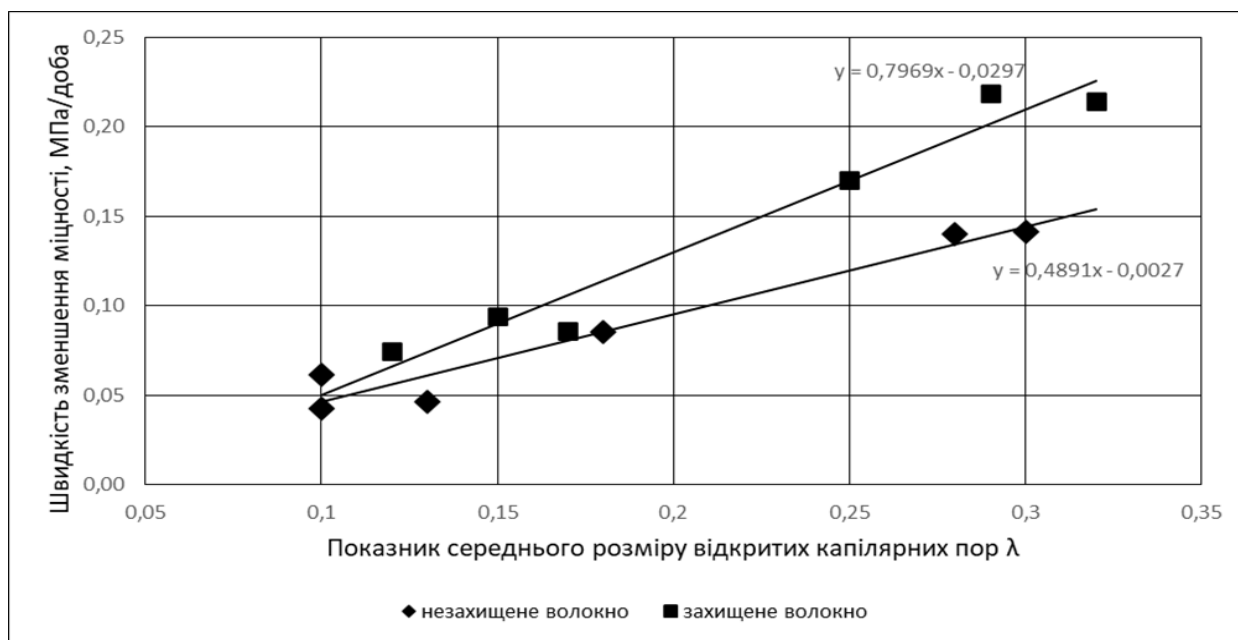


Рис. 3. Залежність швидкості зменшення міцності на розтяг при згині композицій від показника середнього розміру відкритих капілярних пор у композицій на основі лужного цементу при твердненні у нормальних умовах

Висновки. Представлені вище залежності швидкості зменшення міцності досліджуваних композицій, виготовлених при різних В/Ц та Р/Ш, з параметрами їх порової структури показує, що незалежно від виду в'язучого і волокна найбільш явна залежність існує між швидкістю зменшення міцності композицій на певному етапі твердіння і показником середнього розміру пір, визначеним на початку цього етапу. Наведені закономірності є наслідком залежності процесу корозії склоарматури від кількості агресивних новоутворень в'язучого, що надходять в зону контакту волокно-матриця, концентрація яких у цій зоні постійно

зменшується внаслідок їх взаємодії із армуючими волокнами.

Зміщення ліній, що характеризують залежність швидкості падіння міцності від показника середнього розміру відкритих капілярних пор у композицій на портландцементі, армованих захищеним волокном, у бік менших значень середнього розміру пор, пояснюється тим, що в даному випадку показник середнього розміру пор всієї композиції визначається в основному параметрами порової структури цементного каменю, тоді як розмір пор композиції на основі незахищеного волокна збільшується за рахунок пор незахищеної скляної нитки.

Список літератури:

1. Композитні та порошкові матеріали: навчальний посібник / П.П. Савчук, В.П. Кашицький, М.Д. Мельничук, О.Л. Садова; за заг. ред. П.П. Савчука. – Луцьк: 2017. – 368 с. ISBN 978-617-7070-88-6
2. Shashidhara Marikunte, Corina Aldea, Surendra P. Shah. Durability of glass fiber reinforced cement composites: Effect of silica fume and metakaolin. *Advanced Cement Based Materials*, Volume 5, Issues 3–4, 1997, P. 100–108, ISSN 1065-7355. [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(97\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)00003-5)
3. Meimei Song, Phil Purnell, Ian Richardson. Microstructure of interface between fiber and matrix in 10-year aged GRC modified by calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research*, Volume 76, 2015, P. 20–26, ISSN 0008-8846. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.011>
4. Guangyan Feng, Deju Zhu, Shuaicheng Guo, Md Zillur Rahman, Zuquan Jin, Caijun Shi. A review on mechanical properties and deterioration mechanisms of FRP bars under severe environmental and loading conditions. *Cement and Concrete Composites*, Volume 134, 2022, 104758. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104758>
5. ДСТУ Б В.2.7-170:2008 Бетони. Методи визначення середньої густини, водопоглинання, пористості і водонепроникності. Київ, 2008. 38 с.
6. ДСТУ Б В.2.7-181:2009 Цементи лужні. Технічні умови. Київ, 2009. 10 с.

Glukhovskiy V.V. DEPENDENCE OF THE INTENSITY OF CORROSION PROCESSES OF THE REINFORCING COMPONENT ON THE POROSITY PARAMETERS OF THE COMPOSITE

The article presents the results of a study of the dependence of the rate of destruction of glass reinforcing fibers on the action of aggressive neoplasms of the hardening inorganic binder and the rate of diffusion processes of aggressive neoplasms, which is determined by the parameters of the pore structure of the hardening matrix.

The properties of composite materials depend not only on the physicochemical properties of the components, but also on the strength of the bond between them. Maximum strength is achieved if solid solutions or chemical compounds are formed between the matrix and the reinforcing elements. Any sample of the class of composite materials is a combination in certain proportions of the main (matrix, inorganic filler) and additional components [1].

The properties of dispersion-reinforced composites based on inorganic binders and fine mineral fibers or glass-cement composite materials depend on the composition of the components, cement grade, water-cement ratio, density of the cement matrix, type and composition of the fibers, their orientation and uniform distribution in the volume, production technologies and operating conditions of the products. The interaction of individual components and composite materials occurs at the interfaces. When reinforcing cement matrices with alkali-resistant glass fibers, the interaction of individual components occurs when they dissolve together.

Compositions based on Portland cement and glass fiber one year after manufacture are characterized by tensile strength in the range of 9–65 MPa with a volumetric fiber content of up to 10%. Glass-cement materials are also characterized by high resistance to impact loads, which is a consequence of high crack resistance and the presence of a ductile nature of fracture under all types of stress.

Key words: composite material, inorganic binders, glass fibers, bending tensile strength, capillary pore size.