

О. А. ИВАСЮК, А. Н. ПШИНЬКО, В. Н. ПЛАХОТНИК, Ю. Л. ЗАЯЦ (ДИИТ)

УСТОЙЧИВОСТЬ НЕКОТОРЫХ БЕТОНОВ В РАСТВОРАХ БОРФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ¹

Исследовано действие водных растворов борфтористоводородной (БФВ) кислоты на бетоны, обычно используемые в качестве напольных материалов. Показано значительное разрушающее действие кислоты, обусловленное комбинированным влиянием высокой кислотности и фторида водорода. Установлено наличие ингибирующего влияния суперпластификатора «Марефлюид» на скорость разрушения и высказаны гипотезы по поводу механизма этого влияния.

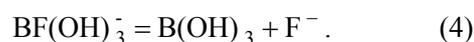
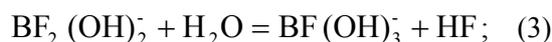
Досліджено дію водяних розчинів борфтористоводородної (БФВ) кислоти на бетоны, які використовуються для матеріалів підлоги. Показано значну дію кислоти, яка руйнує, обумовлену комбінованим впливом високої кислотності і фториду водня. Установлена наявність інгібруючого впливу суперпластифікатора «Марефлюид» на швидкість руйнування і висловлені гіпотези з приводу механізму цього впливу.

The paper concerns the issue of boron-fluoro-hydrogenous acid (BFH) water solutions influence on concretes, usually used as flooring materials. A considerable destructive effect of this acid is demonstrated, which can be explained by combined influence of high acidity and the action of the hydrogen fluoride. There has been established an inhibiting effect of the super-plasticizer «Marеfluid» upon the destruction speed and hypotheses have been presented as for the mechanism of such effect.

Водные растворы борфтористоводородной (БФВ) кислоты находят все более широкое распространение в ряде отраслей техники: в качестве компонента аккумуляторов, в составе высокопроизводительных электролитов для нанесения гальванических покрытий, при производстве катализаторов, флюсов для сварки и пайки и т. п. Исследования, выполненные в последние годы [1–3] свидетельствуют о перспективности их использования при решении некоторых экологических проблем, в частности, в технологии обезвреживания и утилизации реактивной части литиевых батарей электрохимической системы Li /LiBF₄, гаммабутиролактон/ (CF_x)_n. Расширение масштабов применения БФВ-кислоты, в том числе промышленной реализации указанной выше технологии, ставит проблему создания материалов, устойчивых к её действию и используемых при строительстве соответствующих участков (цехов), в первую очередь при укладке полов и формировании напольных покрытий.

Литературные сведения о свойствах БФВ-кислоты [4–6] позволяют предположить наличие ярко выраженной агрессивности её растворов по отношению к бетонам, составляющим обычно основу напольных материалов. По аналогии с другими фторокомплексными кислотами, она не существует как индивидуальное со-

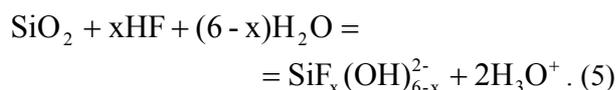
единение из-за значительного поляризирующего влияния внешнесферного слабосольватированного протона на внутреннюю координационную сферу. При переходе к водным растворам за счет укрупнения катиона и гидратации частиц фторацидокомплекс несколько стабилизируется, однако наряду с этим начинается протекание процессов ступенчатого замещения фтора на воду или гидроксил.



Выполненные нами [7; 8] расчеты составов водных растворов БФВ-кислоты указывают на наличие в них заметных количеств фторида водорода. Таким образом, действие кислоты на бетоны связано с влиянием двух факторов. Основная составляющая бетона подвержена действию H₃O⁺ с образованием хорошо растворимых фтороборатов кальция, железа и алюминия. Силикатная составляющая, а также наполнитель (песок) атакуется фторидом водорода с

¹ Работа выполнена в соответствии с Международным проектом Научно-технологического центра Украины № 1465 «Development of lithium power sources neutralization and technology»

образованием кремнефторидных комплексов и дополнительным увеличением общей кислотности раствора



Уже первые опыты, поставленные с образцами бетонов и растворами БФВ-кислоты при различных условиях, показали протекание энергичных процессов разрушения сопровождающихся потерей прочности и последующим полным разрушением образцов. Среди факторов, повышающих устойчивость бетона к агрессивному реагенту, исследовали влияние суперпластификатора, вводимого в бетонную смесь на стадии изготовления образцов.

Бетонные смеси готовили в соответствии с ГОСТ 27006-86 «Бетоны. Правила подбора состава», дозируя компоненты по весу с точностью 0,2 %. В качестве суперпластификатора использовали «Mapefluid», который вводили в различные смеси (серии № 1–4) в количествах 0,5; 1,0 и 1,5 % соответственно. После формирования и выдержки образцов на воздухе в течение месяца для набора прочности и вызревания, а также последующей сушки до постоянного веса, их погружали в растворы БФВ-кислоты концентраций 150 г/л, содержащиеся в закрытых сосудах из полиолефинов. Через определенные промежутки времени образцы извлекали, тщательно отмывали водой, высушивали и взвешивали. В каждой серии проведены параллельные испытания четырех образцов.

На рис. 1 показаны зависимости убыли массы от времени, заштрихованные области показывают ширину доверительных интервалов значений для различных образцов внутри серии. Введение суперпластификатора оказывает существенное влияние на устойчивость бетонов к БФВ-кислоте. Так, при содержании «Mapefluid» 1,5 % начальные скорости разрушения бетона снижаются по сравнению с контрольными в ~ 4 раза. Предполагаемый механизм действия суперпластификатора заключается в образовании в процессе формирования малопористых плотноупакованных материалов, при этом, прежде всего снижается поверхность контакта реагентов и соответственно скорость гетерогенного процесса. Возможно, что под действием суперпластификатора происходит уве-

личение скорости перемещения частичек цемента и наполнителя в процессе формирования, образование компактных структур, а также и дополнительное вытеснение из промежутков между частицами несвязанной воды. Последнее в свою очередь, может привести к затруднениями транспорта реагентов и продуктов реакций в зону взаимодействия БФВ-кислоты с компонентами бетона. Наконец, не исключено и прямое блокирование цементных зерен молекулами «Mapefluid» за счет адсорбционных явлений.

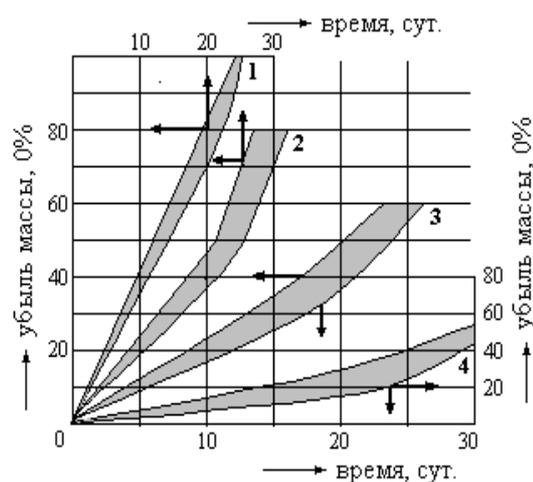


Рис. 1. Кинетика взаимодействия БФВ-кислоты с образцами бетонов, содержащих различное количества суперпластификатора «Mapefluid» (в %):
1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5

На рис. 2 сопоставлены относительные изменения скоростей разрушения бетонов серий 1–4 БФВ-кислотой $dm/d\tau$ (m – масса образца в граммах, τ – время в сутках в начальный момент времени и после 30-суточного воздействия). Ход кривых говорит о снижении эффективности действия суперпластификатора со временем, что особенно характерно для смесей с его высоким содержанием. Вероятно, в процессе взаимодействия БФВ-кислоты с компонентами бетона происходит вымывание суперпластификатора и снижение таким образом эффективности его защитного действия. Это наблюдение является косвенным свидетельством в пользу заметного вклада адсорбционного механизма в защитное действие «Mapefluid».

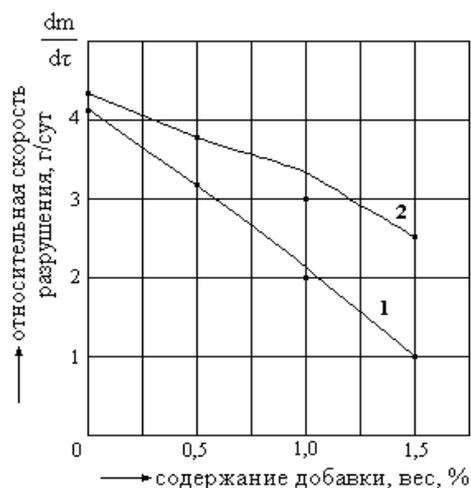


Рис. 2. Влияние содержания «Marfluid» на скорости разрушения бетонов БФВ-кислотой в начальный момент времени (1) и после 30 суток воздействия (2)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Evtukh A. A., Plahotnyk V. N., Goncharova I. V., NATO Science Series, v. 61, p. 619–622 (2002).
2. Євтух А. А., Плахотник А. В., Пінчук В. М., Кокунов Ю. В., Привалов В. У. Вісник Львівського університету: випуск 42, ч. I, ст.219–221 (2002).
3. Plahotnyk V. N., Meshvi D. T., Frolov V. P., Tovmash N. F., Oreshkin A. M., Plahotnyk A. V., Internstional Congress for Battery Recycling, Vienna, Austria, 2002, p. 1–9.
4. Рысс И. Г., Химия фтора и его неорганических соединений, Госхимиздат, М-Л, 1956.
5. Booth N., Martin D. Boron Trifluoride and its Derivatives, Wiley, New York, 1949.
6. D.W.A. Sharp, Fluoroboric Acid and its Derivatives, in: M/ Stacey, J. C. Tafrow, A. G. Sharpe (Eds), Advances in Fluorine Chemistry, Vol.1, Butterworths, London, 1960, p. 68.
7. Плахотник В. Н. // Журнал физической химии, 49; № 10. – С. 2726 (1975).
8. Plahotnyk V., Meshry D., Mukhachov A., Yaryshki-na L., Kovtun Yu. 13 Europran Symposium on Fluorine Chemistky, Bordeaux, France, 2001, 2p-101.

Поступила в редколлегию 09.10.03.