

УДК 678.643.425.033:620.193.8

Строганов В.Ф. – доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Куколева Д.А. – ассистент

E-mail: daria-zd@rambler.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Лыгина Т.З. – доктор геолого-минералогических наук, профессор

Шинкарёв А.А. – кандидат геолого-минералогических наук

ЦНИИ Геолнеруд

Адрес организации: 420015, Россия, Казань, ул. Зинина, 17

Исследование продуктов взаимодействия модельной и биологически-активной сред с цементным раствором

Аннотация

Работа посвящена исследованию взаимодействий цементно-песчаного раствора с биологически-активной и модельной средами. Методом ИК-спектрального анализа установлены изменения, происходящие в растворах карбоновых кислот. С помощью рентгенофазового анализа изучены процессы, происходящие в цементно-песчаном растворе при экспозиции в биологически-активной и модельной средах. Проведенные исследования позволили установить идентичность происходящих процессов, что подтверждается схожестью дифракционных картин по фазовому составу продуктов взаимодействия.

Ключевые слова: модельная среда, цементно-песчаные растворы, карбоновые кислоты, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ.

В настоящее время проблема биологического повреждения строительных материалов, изделий и конструкций приобретает глобальное значение, а ее исследование становится все более актуальным.

Широко известен тот факт, что биоповреждению подвергаются все строительные материалы и изделия. Однако, стоит отметить, что воздействие грибов на материалы может быть как прямым, так и косвенным.

При прямом воздействии материалы используются в качестве источников углерода или других питательных веществ. Прямое воздействие имеет место при развитии грибов на бумаге, текстильных изделиях, коже, шерсти, древесине.

При косвенном воздействии (это касается минеральных, полимерных и других строительных материалов) на объект влияют продукты метаболизма микроорганизмов. В этом случае, главную роль играют ферменты и органические кислоты, продуцируемые грибами. Кислоты действуют на материалы как агрессивная среда, кроме того, они могут служить источником углерода для микроорганизмов. Большинство изученных видов грибов выделяет в среду широкий спектр органических кислот, среди которых присутствуют представители всех трех классов основности (одно-, двух- и трехосновные) [1].

Поэтому при разработке метода оценки биостойкости строительных материалов в модельных средах [2] выбраны представители каждого класса основности: одноосновная – уксусная, двухосновная – щавелевая (как наиболее агрессивная по отношению к материалам, и наиболее распространенная среди метаболитов микроорганизмов; другое название этой кислоты – лишайниковая), трехосновная – лимонная.

С целью определения влияния карбоновых кислот и их смесей на взаимодействие модельных сред с цементно-песчаным раствором проведено комплексное исследование данных процессов методами ИКС и РФА.

С помощью ИК-спектрального анализа [3] изучены процессы, происходящие в модельной среде (рис. 1 а, б).

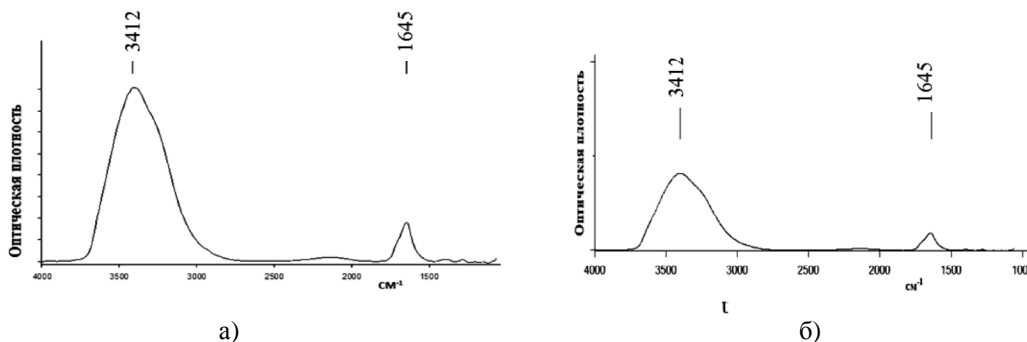


Рис. 1. ИК-спектры модельной смеси до (а) и после (б) взаимодействия с цементно-песчаным раствором

Как можно видеть из приведенных на рисунке спектров, после взаимодействия модельной среды с образцами цементно-песчаного раствора, интенсивность отражений характеристических полос значительно снижается, что свидетельствует о происходящих изменениях в модельной среде.

Дополнительно для изучения происходящих процессов нами проведено рентгенографическое исследование серии образцов ЦПР до и после испытаний в модельной среде.

С этой целью изучены рентгенограммы компонентов, входящих в состав ЦПР, образцов ЦПР до и после экспозиции в биологически-активной и модельной среде.

Исходный песок на 97 % состоит из кварца и на 3 % из полевых шпатов (алюмосиликатов калия и натрия). Это подтверждается рентгенограммой (рис. 2), на которой наблюдаются сильные отражения кварца (0,426 нм; 0,343 нм; 0,245 нм; 0,228 нм; 0,213 нм; 0,198 нм; 0,182 нм; 0,167 нм; 0,154 нм; 0,142 нм), а также слабые отражения алюмосиликатов натрия (0,319 нм) и алюмосиликатов калия (0,324 нм).

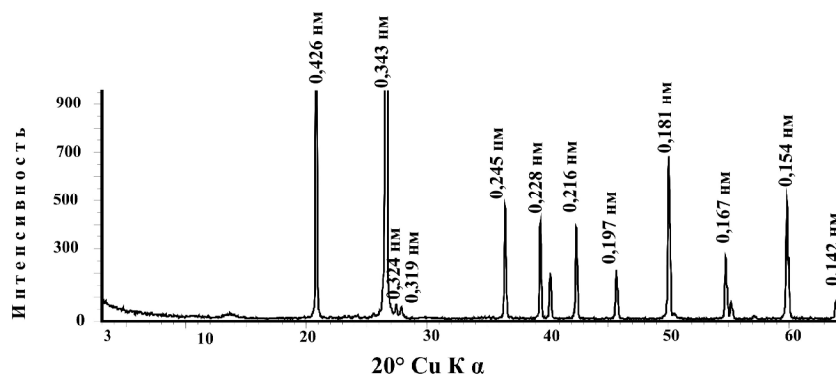


Рис. 2. Рентгенограмма используемого кварцевого песка

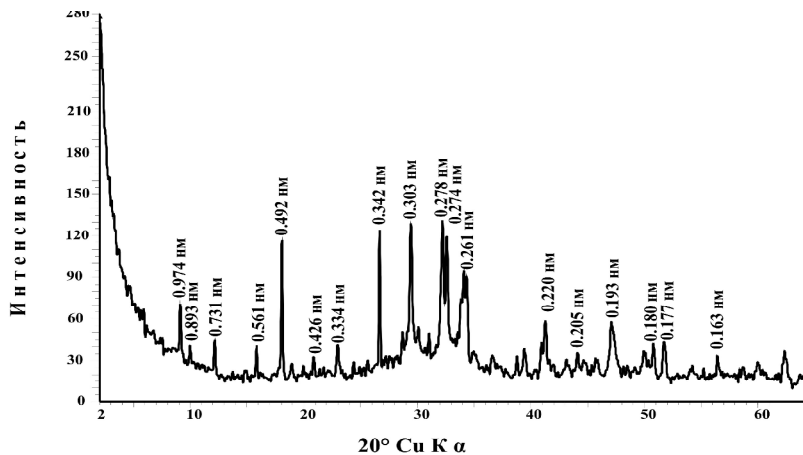


Рис. 3. Рентгенограмма гидратированного цемента

Известно, что цементный клинкер состоит из четырех основных фаз:

Алит является наиболее важной составляющей всех цементных клинкеров; содержание его составляет 50-70 %. Это трехкальциевый силикат, Ca_3SiO_5 , состав и структура которого модифицированы за счет размещения в решетке инородных ионов.

Содержание **белита** для нормальных цементных клинкеров составляет 15-30 %. Это двукальциевый силикат Ca_2SiO_4 , модифицированный введением в структуру инородных ионов и обычно полностью или большей частью присутствующий в виде β -модификации.

Содержание **алюминатной фазы** составляет 5-10 % для большинства нормальных цементных клинкеров. Это трехкальциевый алюминат $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, существенно измененный по составу, а иногда и по структуре, за счет инородных ионов, особенно Si^{4+} , Fe^{3+} , Na^+ и K^+ .

Ферритная фаза составляет 5-15 % обычного цементного клинкера. Это – четырехкальциевый алюмоферрит $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, состав которого значительно меняется при изменении отношения Al/Fe и размещении в структуре инородных ионов [4].

После гидратации цементного клинкера на рентгенограмме (рис. 3) присутствуют отражения алита 0,303 нм; 0,275 нм; 0,220 нм, белита (трехкальциевого силиката) в области 0,278 нм, портландита – 0,492 нм; 0,261 нм; 0,193 нм; 0,180 нм, броунмиллерита – 0,731 нм; 0,205 нм, а также этtringита – 0,974 нм; 0,893 нм; 0,561 нм.

При изготовлении образцов цементно-песчаного раствора цемент и строительный песок смешивались в соотношении 1:3 при водно-цементном соотношении 0,6.

На рентгенограмме образцов цементно-песчаного раствора до взаимодействия с агрессивными средами (рис. 4) отмечены следующие отражения: кварц (0,426 нм; 0,2457 нм; 0,228 нм; 0,224 нм; 0,213 нм; 0,154 нм), броунмиллерит (0,725 нм; 2,049 нм), и более слабые отражения алита (0,304 нм; 0,271 нм; 0,176 нм), белита (0,277 нм), этtringита (0,9751 нм; 0,560 нм) и портландита (0,492 нм; 0,263 нм) по сравнению с цементным камнем (рис. 4).

Таким образом, дифракционная картина образцов ЦПР ожидаемо содержит те же элементные фазы, что и у исходных компонентов. Однако, необходимо отметить, что интенсивность отражения цементных фаз в случае ЦПР заметно ниже по сравнению с цементным камнем.

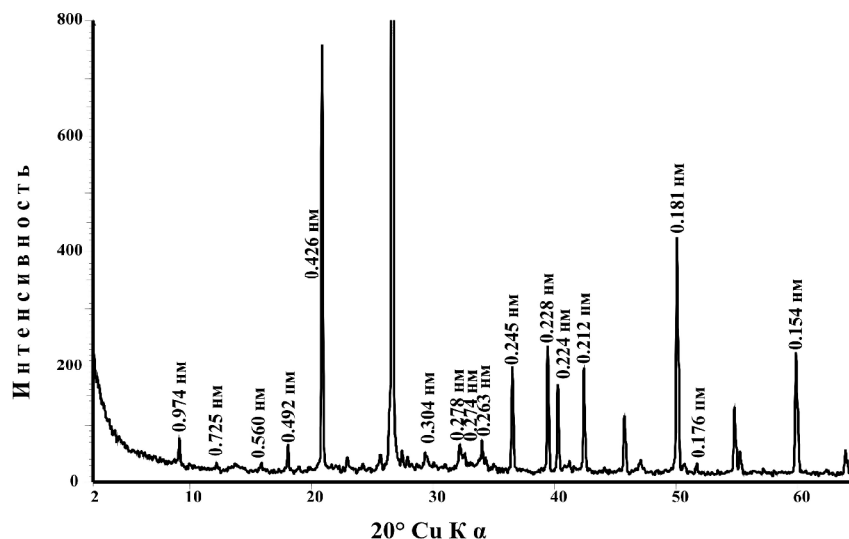


Рис. 4. Рентгенограмма исходного ЦПР

Анализ рентгенограмм (рис. 5) показал, что после взаимодействия образцов ЦПР с агрессивными средами (в обоих случаях) происходит снижение интенсивности отражений так называемых цементных фаз (алита, белита, этtringита и броунмиллерита). Однако, на наш взгляд, более наглядно происходящие процессы проявляются в снижении интенсивности отражений портландита и появлении отражений кальцита.

Так, на рентгенограммах образцов ЦПР до взаимодействия с агрессивными средами обнаружены отражения портландита – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 0,492$ нм; $0,263$ нм; $0,197$ нм) и отсутствие отражений кальцита – CaCO_3 .

В свою очередь, на рентгенограммах образцов ЦПР после экспозиции в БАС и модельной среде присутствуют отражения кальцита ($d = 0,386$ нм; $0,303$ нм; $0,263$ нм; $0,1604$ нм) и очень слабые отражения портландита. Появление отражений кальцита на рентгенограммах в случаях взаимодействия со средами свидетельствует о происходящих процессах изменения фазового состава ЦПР.

Несмотря на различие в интенсивностях отражений кальцита после испытания ЦПР в аэротенках в модельной среде в лабораторных условиях, можно сделать вывод о идентичности протекающих процессов взаимодействия исследуемого материала с БАС и модельной средой, что подтверждено схожестью дифракционных картин по фазовому составу.

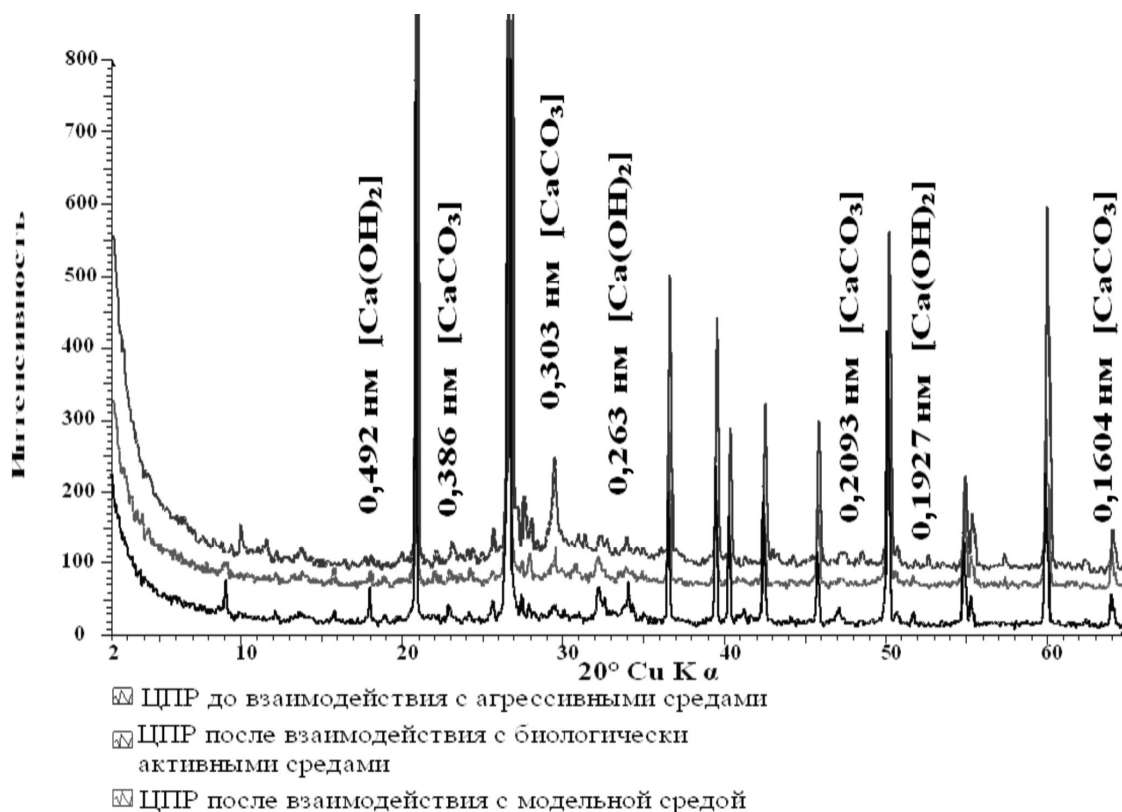


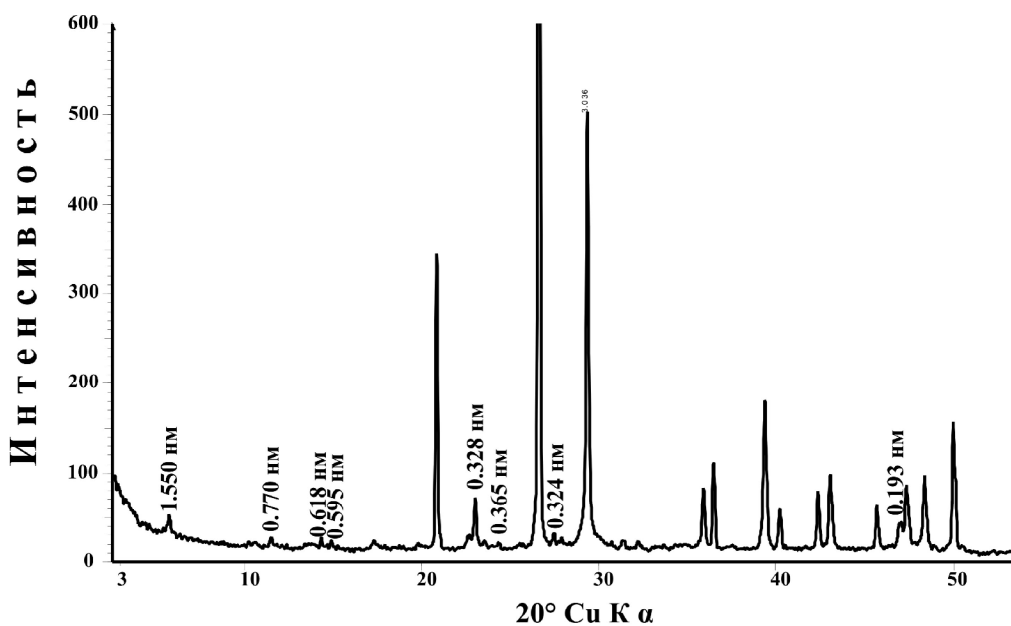
Рис. 5. Рентгенограммы ЦПР до и после взаимодействия с модельной средой

Дополнительно проведено исследование продуктов взаимодействия ЦПР со смесью карбоновых кислот, проведены рентгенографические и ИК-спектральные исследования осадка, образовавшегося при экспозиции образцов.

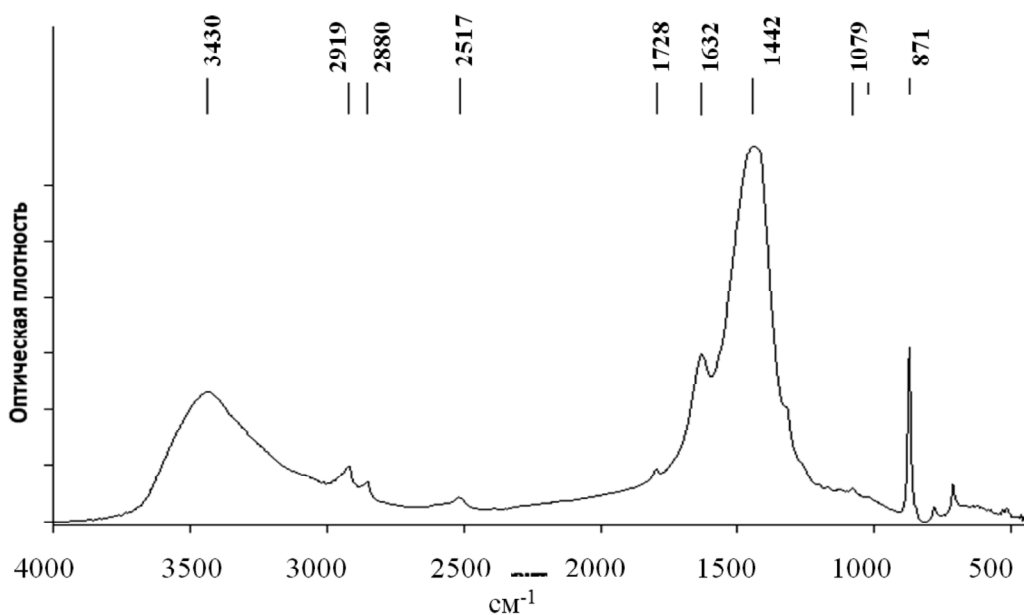
На рентгенограмме (рис. 6а), как и следовало ожидать, присутствуют отражения цитратов ($1,550$ нм; $0,770$ нм), вевелита ($0,596$ нм; $0,365$ нм), вевделита ($0,618$ нм; $0,324$ нм) и кальцита ($0,387$ нм; $0,193$ нм) и незначительные отражения алюминитных фаз.

Исследования рентгенофазового анализа подтверждают и ИК-спектральные исследования (рис. 6б).

Данные ИК-спектрометрии показали преобладание насыщенных структур в виде CH , CH_2 и CH_3 (полосы в области $3000 - 2800$ см^{-1} , 1465 , 1378 см^{-1}) и групп CH_2 , (полоса 720 см^{-1} довольно слабо выраженная). Для исследуемого осадка характерно значительное содержание кислородных соединений с группами C=O , COOH и OH (полосы 1715 см^{-1}).



а)



б)

Рис. 6. Рентгенограмма (а) и ИК-спектр (б) осадка, образовавшегося при взаимодействии ЦПР с модельной средой

Стоит отметить, что полученные результаты ИК-спектрального анализа подтверждают результаты рентгенографического исследования.

Таким образом, выполненные исследования позволили установить идентичность воздействия на образцы ЦПР микроорганизмов, содержащихся в аэротенках, и среды, моделирующей продукты их жизнедеятельности, что подтверждает правомерность и обоснованность разработанного лабораторного метода оценки биостойкости строительных материалов в модельных средах.

Список литературы

1. Куколева Д.А. Оценка биостойкости цементных растворов и эпоксидных полимеров в модельных средах // Автореферат канд. дисс. на соиск. степени канд. техн. наук. – Казань, 2012. – 21 с.
2. Строганов В.Ф., Куколева Д.А. Методика испытаний минеральных строительных материалов на биостойкость // Известия КГАСУ, 2011, № 3 (17). – С. 150-156.
3. Строганов В.Ф., Куколева Д.А., Закиев Р.Б. Промышленный метод испытания строительных материалов на биостойкость // Известия КГАСУ, 2011, № 4 (18). – С. 268-273.
4. Основин В.Н., Шуляков Л.В., Дубяго Д.С. Справочник по строительным материалам и изделиям – М.: Феникс, 2008. – 443 с.

Stroganov V.F. – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: svf08@mail.ru

Kukoleva D.A. – assistant

E-mail: daria-zd@rambler.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Lygina T.Z. – doctor of geological-mineralogical sciences, professor

Shinkarev A.A. – candidate of geological-mineralogical sciences

CNII Geolnerud

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zinina st., 17

Integrated research process biological damage mineral building materials

Resume

In order to determine the effect of carboxylic acids and their mixtures on the interaction model of media with a cement-sand mortar conducted a comprehensive study of these processes. By IR spectral analysis revealed that after the interaction of a model medium with samples of the cement-sand mortar, the intensity of the reflections of the characteristic bands is significantly reduced, indicating that the changes occurring in the model environment. In addition to study of the processes we have carried out X-ray study of a series of samples before and after the CSG test in a model environment. For this purpose, studied X-ray components that make up the CSG, CSG samples before and after exposure to biologically active and modeling environment. The x-ray samples of CSG before the interaction with aggressive media found portlandite reflection and the absence of reflections of calcite. In turn, the diffraction patterns after exposure to the CSG and BAM model environment there are reflections of calcite and very weak portlandite reflections. The appearance of the X-ray reflections of calcite in the case of interaction with environments suggests ongoing processes of change of phase of CSG. Despite the difference in the intensities of reflections of calcite after BAM testing in the aeration tanks in a model environment in the lab, we can conclude that the identity of the running processes of interaction of the investigated material with BAM and modeling environment, which is confirmed by the similarity of the diffraction patterns of phase composition.

Keywords: modeling medium, cement-sand grout, carboxylic acids, IR-spectroscopy, X-ray phase analysis.

References

1. Kukoleva D. Evaluation of biological stability of cement mortars and epoxy polymers in model media // Ph. d. thesis. on comp. ph.d. degree. technical sciences. – Kazan, 2012. – 21 p.
2. Stroganov V.F., Kukoleva D. Methods of test for mineral building materials biopersistence // Proceedings of KSUAE, 2011, № 3 (17). – P.150-156.
3. Stroganov V.F., Kukoleva D., Zakiev R.B. Method of test building materials on biodeterioration // Proceedings of KSUAE, 2011, № 4 (18). – P. 268-273.
4. Osnovin V.N., Shuliak L, Dubyago D.S. Handbook of building materials and products – М.: Phoenix, 2008. – 443 p.