

УДК 678.643.425.033:620.193.8

Строганов В.Ф. – доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Сагадеев Е.В. – доктор химических наук, профессор

E-mail: sagadeev@list.ru

Вахитов Б.Р. – аспирант

E-mail: vbrcorp@yandex.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Исследование устойчивости цементно-песчаных растворов при экспозиции в среде карбоновых кислот: лимонной и щавелевой

Аннотация

Проведено экспериментальное исследование устойчивости серий образцов цементно-песчаных растворов (на основе портландцементов М400 ЦЕМ II/A-II 32,5 Н и М500 ЦЕМ I 42,5 Н) в модельных средах щавелевой и лимонной кислот при температуре 40 °С. Установлено, что наибольшей разрушающей способностью цементно-песчаных растворов обладает лимонная кислота, введение в состав цементно-песчаных растворов мало функционализированных углеродных нанотрубок «Таунит» не приводит к повышению прочностных характеристик образцов.

Ключевые слова: цементно-песчаный раствор, модельные среды, лимонная кислота, щавелевая кислота.

Как известно, минеральные строительные материалы и изделия в процессе их эксплуатации могут быть подвержены коррозионному действию, обусловленному жизнедеятельностью микроорганизмов. К числу основных биодеструкторов относят микроорганизмы (в частности, плесневые грибы), на долю которых приходится более 40 % всех биоповреждений в строительной отрасли, а продуктами метаболизма плесневых грибов, является спектр карбоновых кислот, создающих на поверхности образцов материалов среду с низкими значениями рН [1, 2]. В случае минеральных строительных материалов биоповреждение начинается с нарушения сцепления неорганических компонентов бетонов вследствие химических реакций между цементным камнем и продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, а результатом этого процесса является деструкция бетонов и снижение их эксплуатационных характеристик, приводящее к потере прочности и разрушению строительных конструкций. Таким образом, не непосредственно микроорганизмы, а продукты их метаболизма проявляют биокоррозионную активность [3]. С этой точки зрения, возможно создание условий моделирующих процесс биокоррозии строительных материалов без использования живых микроорганизмов, что существенно упрощает процесс проведения исследований. Этот подход позволил разработать способ оценки биостойкости строительных материалов в модельных средах карбоновых кислот [4]. Соответствующее техническое обеспечение предложенного метода было реализовано в виде лабораторной кинетической установки [5].

При моделировании процессов биоповреждения бетонов используют цементно-песчаный раствор (ЦПР), моделирующий собой мелкозернистый бетон по ГОСТ 26633-91, а в качестве слабоагрессивных сред, наиболее часто используют органические карбоновые кислоты: двухосновную щавелевую и трехосновную гидроксикарбоновую лимонную кислоту различных концентраций [1].

В этой связи целью работы является определение устойчивости образцов ЦПР в слабоагрессивных средах карбоновых кислот и выбор компонентов модельной смеси для оценки биоповреждения минеральных строительных материалов.

Образцы строительных материалов изготавливались в виде балочек размером 160×40×40 мм по ГОСТ 310.4-81 на основе портландцементов М400 ЦЕМ II/A-II 32,5 Н и М500 ЦЕМ I 42,5 Н по ГОСТ 31108-2003, песка кварцевого по ГОСТ 8736-93 фракции 0,5-0,25 мм, воды – бидистиллят, при водоцементном отношении – 0,53.

После экспозиции образцов ЦПР в растворах карбоновых кислот их высушивали и испытывали на прочность при изгибе.

Биостойкость образцов ЦПР в соответствии с ГОСТ 25881-83 определялась по коэффициенту химической стойкости ($K_{изг}$), характеризующим изменение прочностных характеристик образцов ЦПР до и после экспозиции в модельной среде.

Как известно, согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа [6], при повышении температуры модельной среды с 25 °С до 40 °С скорость процессов повреждения возрастает в 4-6 и соответственно процесс коррозии материала резко ускоряется. Изучение поведения ЦПР проводилось в растворах индивидуальных карбоновых кислот при температуре среды 40 °С, при постоянном значении pH = 3 (наиболее рекомендуемом в литературе [1]). Повышенная температура среды и, соответственно, ускорение процессов деструкции ЦПР позволяет сократить время проведения испытаний с 28 до 8 суток.

На рис. 1 представлены кинетические зависимости $R_{изг} = f(\tau)$ изменения прочностных характеристик образцов ЦПР после экспозиции в среде лимонной кислоты при температуре 40 °С.

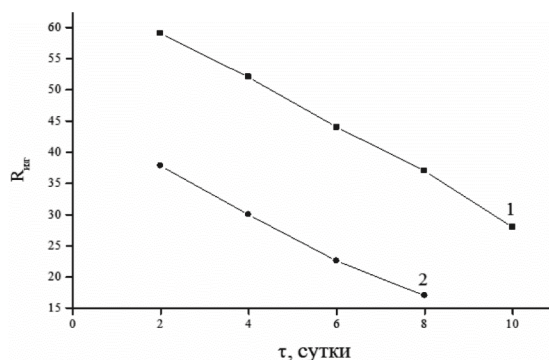


Рис. 1. Изменение прочности на изгиб образцов ЦПР во времени при экспозиции в растворе лимонной кислоты:

1 – портландцемент М500 ЦЕМ I 42,5 Н; 2 – портландцемент М400 ЦЕМ П/А-П 32,5 Н

При анализе кинетических зависимостей можно видеть, что прочностные характеристики ЦПР уменьшаются в течение времени экспозиции в модельной среде, что свидетельствует о процессе разрушения образцов.

Как известно, введение различного рода модифицирующих добавок в бетон оказывает влияние на его структуру и прочностные характеристики [7-10]. Среди модификаторов в последнее время часто используются углеродные нанотрубки (УНТ) различного строения. Следует отметить, что в литературе нет единого мнения по эффективности применения УНТ в качестве модификаторов бетона [11-14]. В этой связи в работе изучалось влияние мало функционализированных УНТ «Таунит» производства ООО «НаноТехЦентр» г. Тамбов на прочностные характеристики ЦПР.

На рис. 2 представлены кинетические зависимости $R_{изг} = f(\tau)$ изменения прочностных характеристик образцов ЦПР с добавлением УНТ «Таунит» после экспозиции в среде лимонной кислоты при температуре 40 °С.

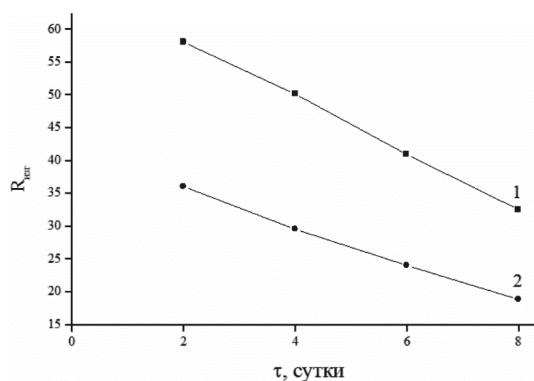


Рис. 2. Изменение прочности на изгиб образцов ЦПР с добавлением УНТ «Таунит» во времени при экспозиции в растворе лимонной кислоты:

1 – портландцемент М500 ЦЕМ I 42,5 Н; 2 – портландцемент М400 ЦЕМ П/А-П 32,5 Н

При анализе кинетических зависимостей можно видеть, что прочностные характеристики ЦПР с добавлением УНТ «Таунит» уменьшаются в течение времени экспозиции в модельной среде, что свидетельствует о процессе разрушения образцов.

В процессе экспозиции образцов ЦПР в растворе лимонной кислоты также осуществлялось наблюдение за окраской раствора и внешним видом образцов ЦПР. Бесцветный раствор лимонной кислоты постепенно окрашивался в желто-зеленый цвет. Усиление окраски происходило по мере увеличения продолжительности контакта «ЦПР – лимонная кислота». На поверхности образцов ЦПР образовывалась белая пленка, которая постепенно отслаивалась и переходила в осадок. Можно предполагать, что лимонная кислота активно воздействует на ЦПР и вымывает ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} .

В процессе проведения эксперимента образцы ЦПР сильно менялись по внешнему виду из-за разрушения поверхностной структуры, на дне испытательной емкости с течением времени образовывался осадок (предположительно, малорастворимого цитрата кальция и др. солей). Как известно цитрат кальция – соль кальция и лимонной кислоты формулы $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, является бесцветными кристаллами, малорастворимыми в воде.

На рис. 3 представлены кинетические зависимости $R_{\text{изг}} = f(\tau)$ изменения прочностных характеристик образцов ЦПР после экспозиции в среде щавелевой кислоты при температуре 40 °С.

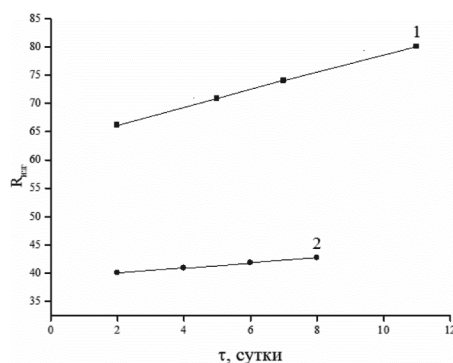


Рис. 3. Изменение прочности на изгиб образцов ЦПР во времени при экспозиции в растворе щавелевой кислоты:

1 – портландцемент М500 ЦЕМ I 42,5 Н; 2 – портландцемент М400 ЦЕМ II/A-II 32,5 Н

При анализе кинетических зависимостей можно видеть, что, прочностные характеристики ЦПР увеличиваются в течение всего времени экспозиции в щавелевой кислоте (в отличие от экспозиции в лимонной кислоте). Это обстоятельство свидетельствует только о том, что в процессе экспозиции в среде щавелевой кислоты образцы ЦПР набирают прочность, вследствие продолжающейся гидратации цементного камня.

На рис. 4 представлены кинетические зависимости $R_{\text{изг}} = f(\tau)$ изменения прочностных характеристик образцов ЦПР с добавлением УНТ «Таунит» после экспозиции в среде щавелевой кислоты при температуре 40 °С.

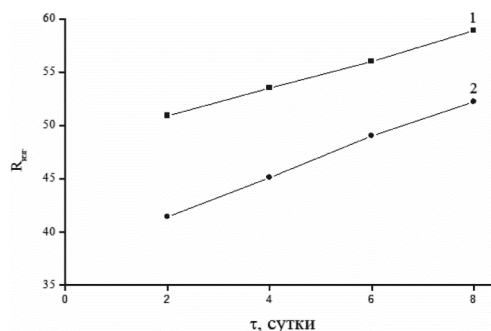


Рис. 4. Изменение прочности на изгиб образцов ЦПР с добавлением УНТ «Таунит» во времени при экспозиции в растворе щавелевой кислоты:

1 – портландцемент М500 ЦЕМ I 42,5 Н; 2 – портландцемент М400 ЦЕМ II/A-II 32,5 Н

При анализе кинетических зависимостей можно видеть, что, прочностные характеристики ЦПР с добавлением УНТ «Таунит» увеличиваются в течение всего времени экспозиции в щавелевой кислоте (в отличие от экспозиции в лимонной кислоте). Это обстоятельство свидетельствует только о том, что в процессе экспозиции в среде щавелевой кислоты образцы ЦПР набирают прочность, вследствие продолжающейся гидратации цементного камня.

В процессе экспозиции образцов ЦПР в растворе щавелевой кислоты также осуществлялось наблюдение за окраской раствора и внешним видом образцов ЦПР. При контакте ЦПР с щавелевой кислотой не наблюдалось окрашивания растворов, не отмечено образования пятен на образцах ЦПР, не образуется осадок, как в случае с лимонной кислотой. Предположительно, на поверхности ЦПР происходит образование оксалата кальция. Как известно, оксалат кальция – соль кальция и органической двухосновной щавелевой кислоты формулы CaC_2O_4 , является бесцветными кристаллами, малорастворимыми в воде. Предположительно, малая растворимость оксалата кальция, способствует образованию на поверхности ЦПР защитной «пленки» указанного соединения, образованного при взаимодействии щавелевой кислоты с ионами Ca^{2+} , вымываемыми из бетона. Защитная «пленка» из соединений щавелевой кислоты, способствует сохранению и упрочнению поверхности бетона, а также замедлению образования микротрещин.

Таким образом, на основании анализа полученных экспериментальных данных при испытании ЦПР в модельных средах щавелевой и лимонной кислот, можно сделать вывод, что наибольшую разрушающую способность ЦПР проявляет лимонная кислота, благодаря своей химической активности. Полученные результаты позволяют выбрать лимонную кислоту в качестве компонента модельных смесей карбоновых кислот в дальнейших исследованиях процессов биоповреждения ЦПР. На основании анализа полученных данных по испытанию наномодифицированных цементно-песчаных растворов в модельных средах карбоновых кислот, можно сделать вывод о том, что введение в состав ЦПР мало функционализированных углеродных нанотрубок «Таунит» не приводит к повышению прочностных характеристик ЦПР.

В получении экспериментальных данных принимали участие студенты гр. 1 ИЗ 401 Бисюлькина О.С. и Сабирова А.А.

Список библиографических ссылок

1. Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В. Введение в биоповреждение строительных материалов: монография. – Казань: Изд-во КГАСУ, 2014. – 200 с.
2. Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В. Биоповреждение строительных материалов // Строительные материалы, 2015, № 5. – С. 5-9.
3. Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В. Проблемы биоповреждения минеральных строительных материалов в модельных средах // Известия КГАСУ, 2014, № 3 (29). – С. 140-147.
4. Строганов В.Ф., Куколева Д.А. Способ испытания строительных материалов на биостойкость: патент № 2471188, бюл. № 36, опубл. 27.12.2012.
5. Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Вахитов Б.Р. Лабораторная установка для испытания образцов строительных материалов на биостойкость в модельных средах (положительное решение на получение патента, заявка № 2014106685/15(010583) от 10.07.14).
6. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Издательство «Экзамен», 2006. – 416 с.
7. Денисова Ю.В. Вибропрессованные бетоны с суперпластификатором на основе резорцин-формальдегидных олигомеров. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. – Белгород, БГТУ, 2006. – 22 с.
8. Ананьев С.В. Состав, топологическая структура и реотехнологические свойства реологических матриц для производства бетонов нового поколения. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. – Пенза: ПГУАС, 2011. – 19 с.

9. Ибрагимов Р.А. Тяжелые бетоны с комплексной добавкой на основе эфиров поликарбоксилатов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. – Казань: КГАСУ, 2011. – 22 с.
10. Степанов С.В. Комплексный ускоритель твердения цементных бетонов на основе гальванического алюмошлама. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. – Казань: КГАСУ, 2012. – 20 с.
11. Хузин А.Ф. Цементные композиты с добавками многослойных углеродных нанотрубок. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. – Казань: КГАСУ, 2014. – 20 с.
12. Халикова Р.А. Модифицированные гибридные органо-неорганические связующие для базальтопластиковой арматуры. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. – Казань: КГАСУ, 2015. – 17 с.
13. Пименов А.И., Ибрагимов Р.А., Изотов В.С. Влияние углеродных нанотрубок и способа их введения на свойства цементных композиций // Известия вузов. Строительство, 2014, № 6. – С. 26-30.
14. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.

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

E-mail: svf08@mail.ru

Sagadeev E.V. – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: sagadeev@list.ru

Vahitov B.R. – post-graduate student

E-mail: vbrcorp@yandex.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

The investigation of stability of cement-sand mortar during the exposure in the carboxylic acids medium: citric and oxalic acids

Resume

Conducted a research of the stability of a series of samples of cement-sand mortar (based on Portland cement M400 ЦЕМ II/A-П 32,5 Н and M500 ЦЕМ I 42,5 Н and with the addition of modifying agent of little functionalized carbon nanotubes «Taunit») in oxalic and citric acids modeling mediums at a temperature of 40 °С. Based on the analysis of the experimental data of comparative test of cement-sand mortar stability in modeling mediums concluded that the most destructive capability to cement-sand mortar exhibits citric acid due its chemical reactivity. It is shown the inexpediency use of individual solution of oxalic acid in the modeling processes of biodeterioration of cement-sand mortar because the formation of insoluble calcium oxalates impeding the research. Obtain results allow to choose the citric acid as the component of model mixtures of carboxylic acids for further researches of processes of biodeterioration of cement-sand mortar. It is found that the introduction of the cement-sand mortar little functionalized carbon nanotubes «Taunit» does not improve the strength characteristics of cement-sand mortar.

Keywords: cement-sand mortar, model tests, citric acid, oxalic acid.

Reference list

1. Stroganov V.F., Sagadeev E.V. Introduction to the biodeterioration of construction materials: monograph. – Kazan: Publishing house of the KSUAE, 2014. – 200 p.
2. Stroganov V.F., Sagadeev E.V. Biodeterioration of construction materials // Construction materials, 2015, № 5. – P. 5-9.
3. Stroganov V.F., Sagadeev E.V. The problems of biodeterioration of mineral construction materials in model test // Izvestiya KGASU, 2014, № 3 (29). – P. 140-147.

4. RF Patent № 2471188. Stroganov V.F., Kukoleva D.A. The test method of construction materials on biostability at the request number 2011142738 published: 27.12.12. Bull. № 36.
5. Stroganov V.F., Sagadeev E.V., Vahitov B.R. The laboratory setup for testing samples of construction materials on the biostability in modeling mediums. RF patent. A positive decision on the application № 2014106685/15 (010583) on 7.10.14 for the invention is obtained.
6. Romanovsky B.V. Fundamentals of Chemical Kinetics. – M.: Publisher «Ekzamen». 2006. – 416 p.
7. Denisova U.V. Vibropress concretes with superplasticizer based on resorcinol-formaldehyde oligomers. Abstract of dissertation for the degree of Ph.D. – Belgorod, BSTU, 2006. – 22 p.
8. Ananov S.V. Composition, topological structure and rheological properties of rheological matrix matrices for the production of a new generation concretes. Abstract of dissertation for the degree of Ph.D. – Penza: PSUAC, 2011. – 19 p.
9. Ibragimov R.A. Heavy concretes with complex additive based on the ether polycarboxylates. Тяжелые бетоны с комплексной добавкой на основе эфиров поликарбоксилатов. Abstract of dissertation for the degree of Ph.D. – Kazan: KGASU, 2011. – 22 p.
10. Stepanov S.V. Comprehensive hardening accelerator of cement concrete based on galvanic alum sludge. Abstract of dissertation for the degree of Ph. D. – Kazan: KGASU, 2012. – 20 p.
11. Husin A.F. Cement composites with the addition of multi-layer carbon nanotubes. Abstract of dissertation for the degree of Ph.D. – Kazan: KGASU, 2014. – 20 p.
12. Halikova R.A. The modified hybrid organic-inorganic binders for basalt-plastic armature. Abstract of dissertation for the degree of Ph.D. – Kazan: KGASU, 2015. – 17 p.
13. Pimenov A.I., Ibragimov R.A., Izotov V.S. Influence of carbon nanotubes and introduction method for properties of cement compositions // News of higher educational institutions. Construction, 2014, № 6. – P. 26-30.
14. Mishenko S.V., Tkachev A.G. Carbon nanomaterials. Production, properties, applications. – M.: Mashinostroenie, 2008. – 320 p.