

УДК 620.1:691.32

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ БИОЦИДНЫХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ С АКТИВНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ

Ерофеев В.Т., Федорцов А.П., Карпушин С.Н., Воронов П.В., Родин А.И., Болдина И.В.

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева», Саранск, e-mail: karpushin1990snk@mail.ru

Рассмотрены результаты сравнительных исследований стойкости цементных композитов, изготовленных с применением портландцемента общего назначения и цементов с биоцидными свойствами. Для получения цементного камня использовали пять видов вяжущих, приготовленных в лабораторных условиях: рядовой портландцемент, биоцидный портландцемент, биоцидный портландцемент с активной минеральной добавкой. При исследовании коррозионной стойкости материалов в качестве агрессивных сред рассматривали водные растворы кислот, бензин АИ-92, машинное масло, воду. Установлены зависимости изменения массосодержания и коэффициента стойкости исследуемых составов после испытания в агрессивных средах. Проведена математическая обработка результатов эксперимента с целью установления кинетических зависимостей стойкости.

Ключевые слова: биоцидные цементы, активные минеральные добавки, цементные композиты, химическая стойкость, агрессивные среды

CORROSION RESISTANCE OF CEMENT COMPOSITES MADE ON THE BASIS OF BIOCIDAL PORTLAND CEMENT WITH ACTIVE MINERAL ADDITIVES

Erofeev V.T., Fedortsov A.P., Karpushin S.N., Voronov P.V., Rodin A.I., Boldina I.V.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «National Research Ogarev Mordovia State University», Saransk, e-mail: karpushin1990snk@mail.ru

The results of comparative studies resistance cement composites made using a general purpose portland cements and biocidal properties. For cement stone used five kinds of binders prepared in laboratory conditions: ordinary Portland cement, Portland cement biocide, biocide Portland cement with an active mineral additive. When the corrosion resistance of materials research as aggressive media treated aqueous solutions of acids, gasoline AI-92 engine oil, water. The dependence of mass content and the coefficient of resistance studied composition after the test in aggressive environments. The mathematical processing of the experimental results to determine the kinetic dependences of resistance.

Keywords: biocidal cements, active mineral additives, cement composites, chemical resistance, aggressive environments

Обеспечение надежной работы бетонных и железобетонных изделий и конструкций в условиях воздействия агрессивных сред является одной из наиболее актуальных задач в области строительного материаловедения. Это обусловливается тем, что снижение долговечности бетона сопровождается значительными экономическими затратами. Общий ущерб от коррозии строительных материалов, изделий и конструкций в зданиях и сооружениях достигает 4% валового национального дохода. При этом значительная доля разрушений в зданиях обусловлена биологической коррозией [2, 4–6]. Ежегодный ущерб от биоповреждений составляет многие миллионы долларов.

Как у нас в стране, так и за рубежом многие ученые работают над изучением процессов биодеградации материалов и разработкой биостойких материалов [2–4, 6, 7]. В работах [2, 3, 6] предложены биоцидные цементы, позволяющие изготавливать биостойкие бетоны и другие цементные композиты. Кроме высоких показателей био-

логического сопротивления разработанные портландцементы отвечают стандартным требованиям технологических свойств и улучшенными показателями прочности.

Значительное количество железобетонных изделий и конструкций эксплуатируются в условиях химических агрессивных сред, поэтому вновь разрабатываемые материалы должны удовлетворять требованиям химической стойкости. Среда эксплуатации материалов, в частности бетонов, может быть очень агрессивна. Практически все бетоны, используемые в строительстве, подвержены коррозионному воздействию [11]. Скорость их взаимодействия с окружающей средой зависит не только от состава и строения материалов, но и от среды [4, 9–10].

Агрессивные среды по их воздействию на материал можно подразделить на физически, химически и одновременно физически и химически активные среды. Действие физически активных сред в большинстве случаев вызывает обратимые изменения структуры, прочности. Однако в некоторых

случаях возможны и необратимые процессы, например вымывание составных частей материала, растворение связующего и т.д. Химически агрессивные среды вызывают, как правило, необратимые изменения структуры материалов и могут привести к изменению прочности [11].

При воздействии агрессивных сред у цементных бетонов снижается прочность, что приводит в некоторых случаях к их разрушению за малый срок эксплуатации. К настоящему времени стойкость цементных композитов на основе биоцидных портландцементов с активными минеральными добавками в химических агрессивных средах не исследована.

В этой связи важным является установление кинетических зависимостей изменения показателей стойкости композитов на основе биоцидных цементов в различных эксплуатационных средах, в качестве которых выбраны среды характерные для различных производственных зданий (химической промышленности, мясомолочных комбинатов, сельскохозяйственных зданий и др.). В качестве агрессивных сред были приняты: вода, 2% водный раствор H_2SO_4 , 2% водный раствор HNO_3 , машинное масло, бензин, водные растворы неорганических кислот (1% H_2SO_4 и 2% HNO_3 , 2% H_2SO_4 и 1% HNO_3). Настоящая статья посвящена исследованию стойкости портландцементов, содержащих биоцидную и активную минеральную добавки и сравнению полученных показателей биоцидного и обычного портландцемента. Каждому композиту присвоено условное обозначение:

А – рядовой цемент (100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$);

Б – биоцидный цемент (100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 3,5 мас. ч. Na_2SO_4);

В – биоцидный цемент с активной минеральной добавкой (100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 3,5 мас. ч. Na_2SO_4 , 20 мас. ч. золы-уноса);

Г – биоцидный цемент с активной минеральной добавкой (100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 4,0 мас. ч. NaF, 10 мас. ч. золы-уноса);

Д – биоцидный цемент с активной минеральной добавкой (100 мас. ч. клинкера, 11,2 мас. ч. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 2,0 мас. ч. NaF, 20 мас. ч. золы-уноса).

Результаты испытаний представлены в табл. 1.

На следующем этапе проведена математическая обработка результатов эксперимента с целью установления кинетических зависимостей стойкости.

Для описания зависимости изменения массосодержания и прочности композитов

на основе биоцидных цементов от длительности выдерживания в различных эксплуатационных средах с помощью табличного процессора Excel были рассчитаны уравнения регрессии. Функции, наилучшим образом описывающие тенденции изменения исследуемых свойств, были определены с помощью коэффициента детерминации R^2 .

Согласно полученным коэффициентам детерминации R^2 наилучшими функциями, описывающими изменения массосодержания и прочности для всех композитов на основе различных цементов от длительности выдерживания в средах оказались полиномиальные функции третьей степени:

$$y_x = a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0, \quad (1)$$

где коэффициент a_0 – характеризует уровень ряда при $x = 0$, однако в нашем случае он не имеет смысла применительно к совокупности и выполняет единственную функцию – позволяет определить положение линии регрессии на графике; a_1 – показывает, на сколько изменится коэффициент стойкости при изменении времени длительности размещения в эксплуатационной среде на единицу времени; a_2 – ускорение, с которым данное изменение будет происходить; a_3 – изменение ускорения.

Коэффициенты полиномиальных функций для показателей изменения массосодержания и коэффициентов стойкости в зависимости от состава композита для различных агрессивных сред приводятся в табл. 2, а графические зависимости на рис. 1–7.

Изменение массосодержания цементных композитов в зависимости от вида агрессивной среды различно и имеет свои особенности. Рассмотрим поведение материалов при выдерживании в воде (табл. 1 и рис. 1).

Вода и водосодержащие среды относятся к наиболее распространенным агрессивным средам. Содержание воды в среде нередко является определяющим фактором коррозии материалов в различных водных растворах. По результатам исследований [5, 7, 8, 11], прочность цементного бетона при водонасыщении может снижаться на 20–60% от первоначальной прочности, а затем под влиянием позитивных процессов вновь возрастать. При эксплуатации бетонов в этих условиях возможны частичный или полный вынос внутренней среды, что приводит к нарушению равновесия и разрушению (гидролизу) связующего вещества. Такую коррозию принято называть коррозией выщелачивания или коррозией первого вида. Имеются данные, которые показывают, что после удаления 10% извести (в расчете на CaO в исходном цементе) прочность цементного камня быстро снижается и его состояние характеризу-

ется как неустойчивое [5]. Выщелачивание CaO из цементного раствора в количестве 15–30% от общего его содержания в цементе сопровождается уменьшением прочности на 40–50% и более [7], а при потере 33% CaO наступает разрушение материала [7].

Результаты многих экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что наиболее водостойкими являются плотные бетоны на портландцементе с активными минеральными добавками, а также на глиноземистом цементе [1, 5, 7, 10].

Повысить водостойкость и уменьшить проницаемость бетонов позволяет также правильный выбор соотношений составляющих в материале. При этом всякое уменьшение проницаемости способствует повышению водостойкости бетонов. Оптимальный состав по проницаемости является также оптимальным и по химической стойкости. Таким образом, получение плотной малопроницаемой структуры бетонов является важным фактором их высокой водостойкости.

Таблица 1

Стойкость цементного камня на основе биоцидных цементов в различных эксплуатационных средах

Среда выдерживания	Относительные показатели свойств композитов после экспозиции образцов в средах в течение					
	Массосодержание в зависимости от времени выдержки, %			Коэфф. стойкости в зависимости от времени выдержки, усл. ед.		
	40 сут	80 сут	110 сут	40 сут	80 сут	110 сут
1	2	3	4	5	6	7
Рядовой цемент (100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. CaSO ₄ –2H ₂ O) – А						
Вода	0,27	1,45	0,91	0,96	0,917	0,88
1% водный раствор H ₂ SO ₄	1,76	1,70	1,37	1,32	0,48	0,50
1% водный раствор H ₂ SO ₄ , 2% водный раствор HNO ₃	2,65	2,24	2,01	1,12	0,58	0,44
1% водный раствор HNO ₃	0,61	1,85	1,42	1,36	0,34	0,47
2% водный раствор H ₂ SO ₄ , 1% водный раствор HNO ₃	2,21	4,66	5,20	1,09	0,58	0,55
Машинное масло	– 0,85	0,32	0,34	1,08	0,97	0,84
Бензин АИ-92	– 0,57	– 0,99	– 2,23	0,98	0,88	0,81
Биоцидный цемент (100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. CaSO ₄ –2H ₂ O, 3,5 мас. ч. Na ₂ SO ₄) – Б						
Вода	0,34	0,67	0,99	0,93	0,90	0,84
1% водный раствор H ₂ SO ₄	0,91	1,16	1,74	1,02	0,57	0,46
1% водный раствор H ₂ SO ₄ , 2% водный раствор HNO ₃	2,01	1,04	1,29	0,55	0,46	0,52
1% водный раствор HNO ₃	1,42	0,56	0,65	1,19	0,53	0,60
2% водный раствор H ₂ SO ₄ , 1% водный раствор HNO ₃	5,20	2,89	2,97	0,83	0,42	0,45
Машинное масло	– 0,05	0,54	0,82	0,88	0,71	0,65
Бензин АИ-92	– 0,49	– 1,31	– 1,64	0,83	0,78	0,76
Биоцидный цемент с активной минеральной добавкой (100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. CaSO ₄ –2H ₂ O, 3,5 мас. ч. Na ₂ SO ₄ , 20 мас. ч. золы-уноса) – В						
Вода	0,15	0,74	0,79	0,91	0,88	0,87
1% водный раствор H ₂ SO ₄	3,08	2,79	2,96	1,49	0,57	0,56
1% водный раствор H ₂ SO ₄ , 2% водный раствор HNO ₃	0,89	1,06	2,34	1,24	0,59	0,59
1% водный раствор HNO ₃	0,17	1,72	1,63	1,37	0,60	0,62
2% водный раствор H ₂ SO ₄ , 1% водный раствор HNO ₃	2,11	2,68	4,11	1,29	0,63	0,58
Машинное масло	– 0,43	0,79	0,29	0,90	0,87	0,72
Бензин АИ-92	– 0,69	– 1,29	– 2,13	0,96	0,88	0,87

Окончание табл. 1						
1	2	3	4	5	6	7
Биоцидный цемент с активной минеральной добавкой (100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $\text{CaSO}_4-2\text{H}_2\text{O}$, 4,0 мас. ч. NaF, 10 мас. ч. золы-уноса) – Г						
Вода	0,16	0,91	1,17	0,92	0,88	0,71
1% водный раствор H_2SO_4	2,28	2,07	2,46	0,92	0,73	0,56
1% водный раствор H_2SO_4 , 2% водный раствор HNO_3	1,34	1,85	3,06	0,98	0,75	0,73
1% водный раствор HNO_3	-2,49	0,09	0,61	1,02	0,88	0,58
2% водный раствор H_2SO_4 , 1% водный раствор HNO_3	2,96	2,26	3,04	1,01	0,81	0,67
Машинное масло	-0,15	-0,44	-0,30	1,11	0,76	0,60
Бензин АИ-92	1,41	-1,95	-2,25	0,89	0,83	0,79
Биоцидный цемент с активной минеральной добавкой (100 мас. ч. клинкера, 11,2 мас. ч. $\text{CaSO}_4-2\text{H}_2\text{O}$, 2,0 мас. ч. NaF, 20 мас. ч. золы-уноса) – Д						
Вода	0,11	0,67	1,03	0,88	0,81	0,68
1% водный раствор H_2SO_4	3,02	3,29	3,61	0,78	0,75	0,33
1% водный раствор H_2SO_4 , 2% водный раствор HNO_3	2,48	2,15	1,61	0,87	0,69	0,60
1% водный раствор HNO_3	-0,72	1,79	1,09	0,91	0,78	0,65
2% водный раствор H_2SO_4 , 1% водный раствор HNO_3	1,66	2,14	1,85	0,77	0,74	0,51
Машинное масло	-0,07	-0,34	-0,14	0,84	0,68	0,65
Бензин АИ-92	-1,48	-1,67	-3,08	0,97	0,83	0,80

Как видно из рис. 1, при экспозиции композитов в воде на протяжении 110 суток у всех образцов произошло увеличение массосодержания и снижение прочности.

Из рис. 1 видно, что коэффициенты стойкости цементного камня на цементах «А», «Б», «В» через 110 сут воздействия воды примерно равны. Различие между наибольшими и наименьшими значениями составляет лишь 0,05. Вместе с тем очевидно, что если коэффициенты стойкости цементного камня на цементах «А» и «Б» сохраняют тенденцию к понижению, то характеристика стойкости камня на цементе «В», содержащего 20 мас. ч. активной минеральной добавки и 3,5 мас. ч. Na_2SO_4 , не имеет заметного изменения после 80 сут воздействия воды. Таким образом, цементный камень на цементе «В», содержащий минеральную и биоцидную добавки, при воздействии воды стабилизирует прочность и в этой связи является более предпочтительным материалом. Для композитов на биоцидных цементах без введения активной минеральной добавки после такого же периода выдерживания в воде коэффициент стойкости составил 0,84 (биоцидный цемент состава 100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $\text{CaSO}_4-2\text{H}_2\text{O}$, 3,5 мас. ч. Na_2SO_4). Более низкая стойкость в этом случае объясняется большим поровым пространством композитов, согласно данным изменения

массосодержания (см. табл. 1), и, как следствие, ускорением реакции взаимодействия продуктов гидратации цемента с сульфатами. Наименьшую водостойкость имеет камень на цементе «Д». Известно, что при помоле портландцементного клинкера добавляют такое количество двуводного гипса, которое необходимо для связывания его в гидросульфат алюминат кальция за время, когда структура цементного камня обладает способностью воспринимать расширение образовавшегося продукта без разрушения. У портландцемента «Д» содержание SO_3 групп составляет более 3,5%. В этом случае при выдержке цементного камня во влажных условиях или в воде возможно образование этtringита (ГСАК), который обладает расширяющим действием, приводящим со временем к появлению трещин и разрушению материала. Снижение прочности материала на цементе «Д» при выдержке в воде является следствием появления внутренних напряжений из-за образования расширяющихся продуктов.

Как правило, цементный бетон не предназначается для работы в кислых и других агрессивных средах. Однако практика показывает, что производства, как правило, сопровождаются непредвиденными выбросами и проливами агрессивных сред. Работа цементного бетона и железобетона в случае такой агрессии определяется месяцами, а то и сутками.

Таблица 2

Результаты расчетов коэффициентов для функций массосодержания и прочности композитов при их выдержке в различных средах

Тип композита	Коэффициенты полиномиальных функций							
	Изменение массосодержания				Коэффициент стойкости			
	a_3	a_2	a_1	a_0	a_3	a_2	a_1	a_0
Для композитов, выдержанных в воде								
А	-0,0044	0,0309	-0,0592	1,0327	0,0023	-0,0155	-0,0098	1,023
Б	0,0033	0	0	0	-0,0128	0,0985	-0,2757	1,19
В	-0,0016	0,012	-0,0231	1,0127	-0,0075	0,076	-0,2655	1,197
Г	-0,0018	0,0137	-0,027	1,0151	-0,0278	0,1845	-0,4337	1,277
Д	-0,0011	0,0088	-0,0176	1,0099	-0,016	0,1185	-0,3625	1,26
Для композитов, выдержанных в 1% водном растворе H ₂ SO ₄								
А	0,0026	-0,0246	0,0733	0,9487	0,339	-2,614	5,787	-2,512
Б	0,0017	-0,0132	0,0372	0,9744	0,1358	-1,053	2,2322	-0,315
В	0,0064	-0,0551	0,1516	0,8972	0,3858	-3,0165	6,8347	-3,204
Г	0,0051	-0,0433	0,1168	0,9214	0,0207	-0,1795	0,3158	0,843
Д	0,0047	-0,0417	0,1228	0,9143	-0,096	0,6685	-1,5485	1,976
Для композитов, выдержанных в 1% водном растворе H ₂ SO ₄ , 2% водном растворе HNO ₃								
А	0,0054	-0,0477	0,1318	0,9105	0,1745	-1,374	3,0185	-0,819
Б	0,007	-0,0569	0,1418	0,9081	-0,0342	0,383	-1,3568	2,008
В	0,003	-0,0219	0,0533	0,9656	0,2605	-2,013	4,4585	-1,706
Г	0,0025	-0,0194	0,0539	0,9630	0,0675	-0,505	1,0185	0,419
Д	0,0043	-0,0400	0,1146	0,9211	0,0197	-0,137	0,1393	0,978
Для композитов, выдержанных в 1% водном растворе HNO ₃								
А	-0,0038	0,0262	-0,0455	1,0232	0,4243	-3,2415	7,1192	-3,302
Б	0,0054	-0,0437	0,1076	0,9307	0,2638	-2,0075	4,3637	-1,620
В	-0,005	0,0371	-0,0744	1,0423	0,3213	-2,4975	5,6142	-2,438
Г	-0,0119	0,0967	-0,2317	1,1469	0,0013	-0,0885	0,2752	0,812
Д	-0,0107	0,0806	-0,1737	1,1039	0,0045	-0,0425	0,003	1,035
Для композитов, выдержанных в 2% водном растворе H ₂ SO ₄ , 1% водном растворе HNO ₃								
А	-0,0036	0,0227	1,0018	1,0013	0,1842	-1,4105	3,0363	-0,81
Б	0,0165	-0,1365	0,3462	0,7739	0,114	-0,807	1,468	0,235
В	0,004	-0,0317	0,0882	0,9395	0,2582	-2,0205	4,5403	-1,778
Г	0,0086	-0,0697	0,1787	0,8824	0,0467	-0,3875	0,8478	0,493
Д	0,0007	-0,01	0,0418	0,9675	-0,065	0,4875	-1,2355	1,813
Для композитов, выдержанных в машинном масле								
А	-0,0053	0,0418	-0,0969	1,0604	0,0273	-0,2575	0,6612	0,569
Б	-0,0016	0,0127	-0,0275	1,0164	0,0257	-0,178	0,2343	0,918
В	-0,0056	0,042	-0,0908	1,0545	-0,0322	0,2285	-0,5603	1,364
Г	0,0009	-0,0064	0,0111	0,9944	0,1065	-0,8665	1,964	-0,204
Д	0,0011	-0,0077	0,0146	0,992	0,0245	-0,1505	0,122	1,004
Для композитов, выдержанных в бензине АИ-92								
А	-0,0016	0,0105	-0,0257	1,0169	0,0187	-0,0152	0,3053	0,828
Б	0,0014	-0,0098	0,0151	0,9934	-0,016	0,1565	-0,5255	1,385
В	-0,0006	0,0038	-0,0143	1,0111	0,0168	-0,119	0,1992	0,903
Г	0,013	-0,1021	0,2292	0,8599	-0,0022	0,036	-0,2028	1,169
Д	-0,0042	0,0316	-0,0802	1,0523	0,0363	-0,2735	0,5392	0,698

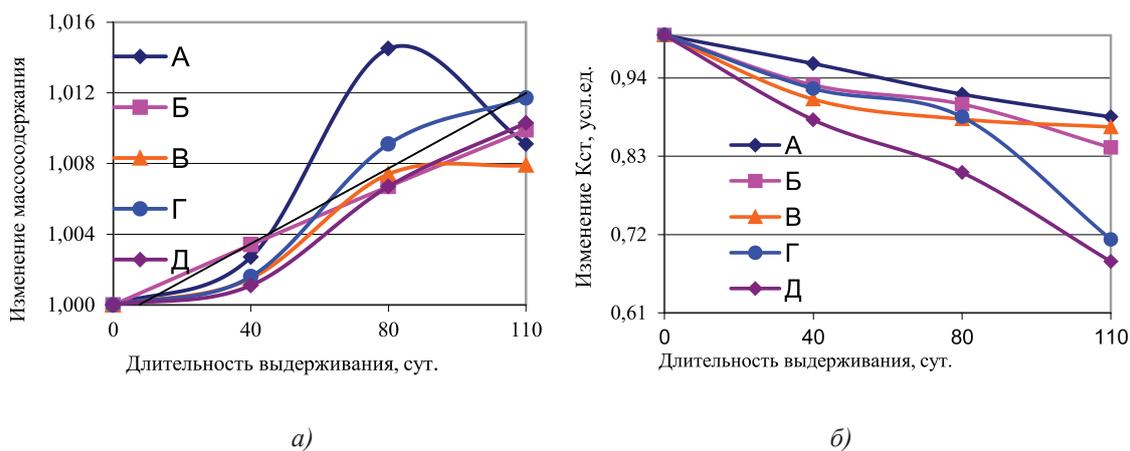


Рис. 1. Зависимости изменения массосодержания (а) и коэффициента стойкости (б) композитов от длительности выдерживания в воде

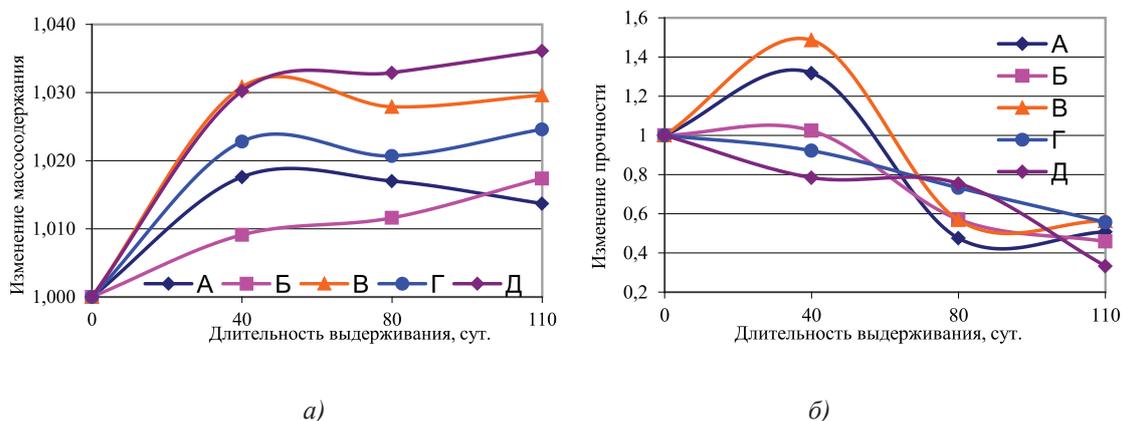


Рис. 2. Зависимости изменения массосодержания (а) и коэффициента стойкости (б) композитов от длительности выдерживания в 1% водном растворе H_2SO_4

Растворы кислот являются не только распространенными, но и наиболее агрессивными средами для большинства композитов как на минеральных, так и на органических связующих веществах. Растворы неорганических кислот, даже концентрации 1–2%, могут в короткие сроки сделать непригодными для эксплуатации бетонные и железобетонные конструкции [11].

При экспозиции образцов в 1% водном растворе H_2SO_4 на протяжении 110 суток у всех композитов наблюдается увеличение массосодержания и уменьшение прочности. Характер изменения кривых прочности цементного камня при выдержке в растворах кислот отличается от таких же зависимостей, характеризующих его водостойкость (см. рис. 1–5). Их волнообразный характер описывает наличие выраженных химических взаимодействий между

составляющими материала и агрессивных сред. Однако, если судить по экспериментальным данным (см. рис. 2–5), материалы на биоцидных цементах, кроме камня на цементе «Б» при выдержке в смешанных растворах, имеют равную или более высокую кислотостойкость, чем камень на рядовом цементе. Так, через 80 сут выдерживания в 1% растворе H_2SO_4 образцы цементного камня на рядовом цементе имеют потерю прочности более 50%, что больше, чем материалы на биоцидных цементах. А при выдержке камня через такое же время в 1% растворе HNO_3 потеря прочности составила около 60%, что значительно больше, чем у материалов на биоцидных цементах.

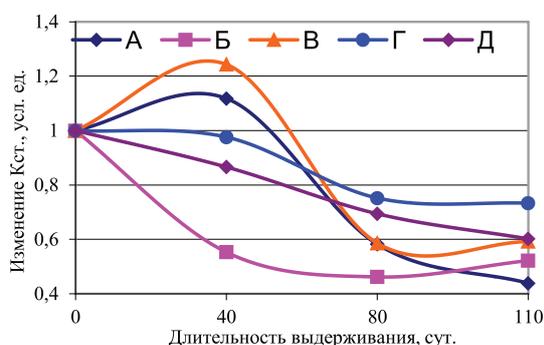
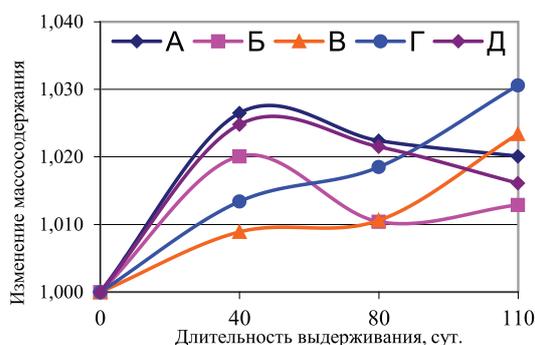
Наиболее стойким оказался композит на биоцидном цементе «Г». Массосодержание у него увеличилось в среднем на 2–3%,

а прочность снизилась чуть больше чем на 40%. При этом характер изменения прочности у данных образцов был разным. Если у образцов состава «Г» прочность снижалась постепенно на протяжении всего периода исследования, то у образцов состава «В» через 80 суток она возросла более чем на 40%, а к 110 суткам резко снизилась. Наименее стойким оказался композит на биоцидном цементе «Д». К концу исследования у него наблюдается наибольший рост массосодержания – более 3%, и наибольшее снижение прочности – более 65%.

При выдерживании образцов в 1% водном растворе H_2SO_4 , 2% водном растворе HNO_3 наблюдается, так же как и при ранее рассмотренных средах, рост массосодержания и снижение прочности. Как видно из рис. 3, наименьшее снижение прочности

показали образцы состава «Г» – чуть больше 25%. При этом у данных образцов произошло наибольшее увеличение массосодержания – около 3%. Наименее стойкими оказались образцы, изготовленные на рядовом цементе «А». К концу исследования они показали небольшое увеличение массосодержания – 2%, и самое значительное снижение прочности – более 55%.

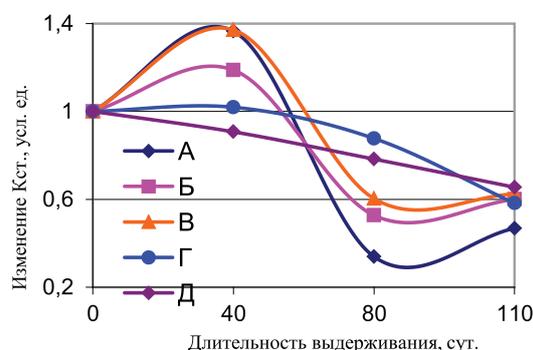
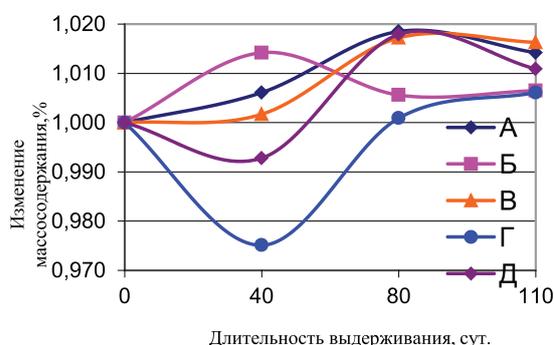
Как видно из рис. 4, при исследовании стойкости композитов в 1% водном растворе HNO_3 у всех образцов произошло увеличение массосодержания и снижение прочности. Наименее стойкими оказались образцы из рядового цемента «А». К концу исследования у них наблюдается рост массосодержания более 1% и снижение прочности более 50%, при этом через 80 суток снижение прочности составило около 70%.



а)

б)

Рис. 3. Зависимости изменения массосодержания (а) и коэффициента стойкости (б) композитов от длительности выдерживания в 1% водном растворе H_2SO_4 , 2% водном растворе HNO_3



а)

б)

Рис. 4. Зависимости изменения массосодержания (а) и коэффициента стойкости (б) композитов от длительности выдерживания в 1% водном растворе HNO_3

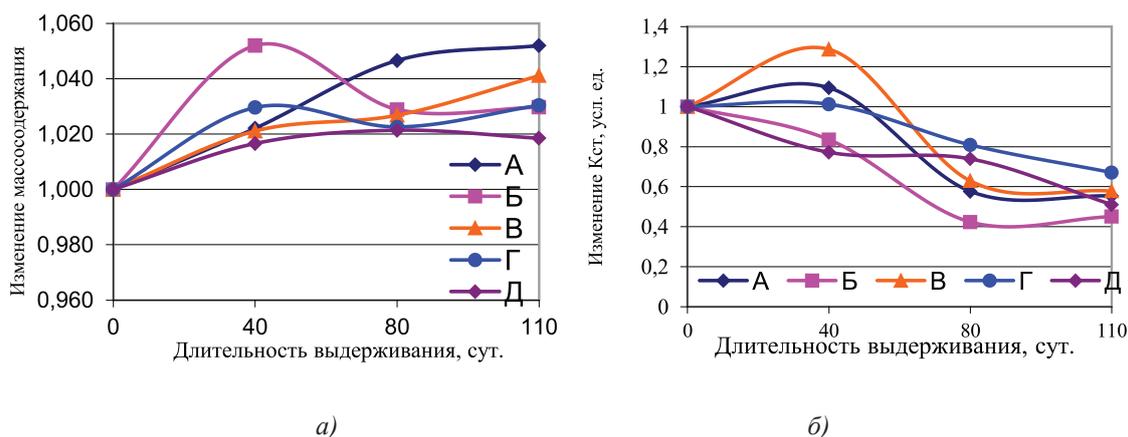


Рис. 5. Зависимости изменения массосодержания (а) и коэффициента стойкости (б) композитов от длительности выдерживания в 2% водном растворе H_2SO_4 , 1% водном растворе HNO_3

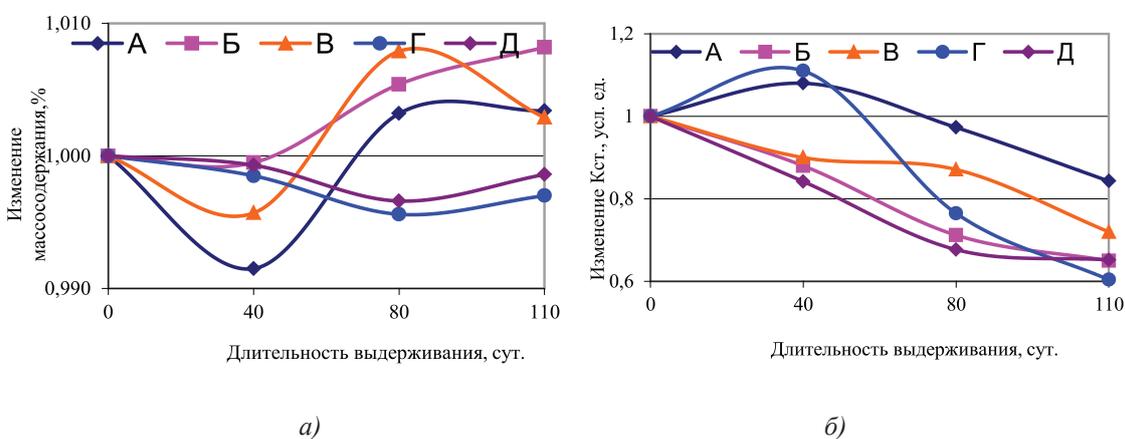


Рис. 6. Зависимости изменения массосодержания (а) и коэффициента стойкости (б) композитов от длительности выдерживания в машинном масле

Наиболее стойкими, хоть и не значительно лучше остальных композитов на биоцидных цементах, оказались образцы «Д». На 110 сутки массосодержание у них увеличилось около 1%, снижение прочности составило 35%. Остальные же композиты на биоцидных цементах показали практически такое же увеличение массосодержания, но снижение прочности у них составило около 40%.

Для образцов, выдержанных в 2% водном растворе H_2SO_4 , 1% водном растворе HNO_3 , после 110 суток экспонирования наибольшее изменение массосодержания (5,20%) наблюдалось у композитов, изготовленных из портландцемента состава 100 мас. ч. клинкера, 8,6 мас. ч. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, наименьшее (1,85%) – у композитов состава 100 мас. ч. клинкера, 11,2 мас. ч. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 2,0 мас. ч. NaF, 20 мас. ч. золы-уноса (рис. 5).

Как видно из рис. 6, а, при выдерживании образцов композитов в машинном масле их массосодержание практически не изменилось. Вариация изменения массосодержания составила менее 1% как в большую, так и в меньшую сторону. Несмотря на сохранение массы, прочность у всех композитов за время проведения исследования снизилась (рис. 6, б). Наименьшее снижение прочности показали образцы на рядовом цемента «А» – около 15%. Наибольшее снижение прочности показали образцы состава «Г» – 40%. При этом можно отметить, что у образцов составов «А» и «Г» прочность на 40 суток показала увеличение, но затем начала снижаться. У образцов составов «Б», «В» и «Д» прочность начала снижаться с начала проведения исследования.

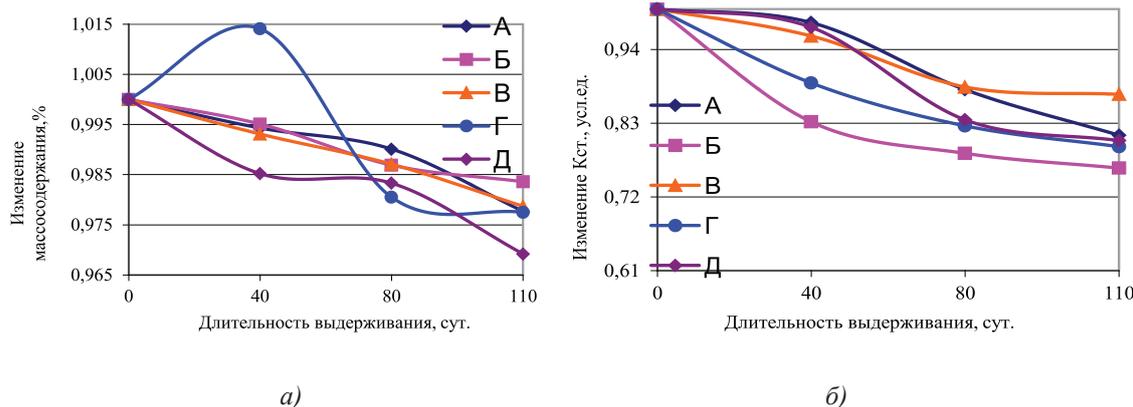
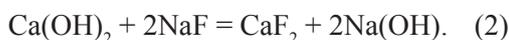


Рис. 7. Зависимости изменения массосодержания (а) и коэффициента стойкости (б) композитов от длительности выдерживания в бензине АИ-92

При экспозиции образцов в бензине АИ-92 на протяжении 110 суток образцы всех составов показали снижение массосодержания и прочности. Наибольшую потерю массы показали образцы состава «Д» – 3 %, наименьшую – состава «Б» (около 1,5 %). Наименьшее снижение прочности показали образцы составов «В» и «А» (13 % и 19 % соответственно). Наибольшее снижение прочности показали образцы состава «Б» – 24 %. При этом как видно из рис. 7, б, характер изменения прочности у всех составов достаточно разнообразный.

В целом за весь период исследования можно сказать, что независимо от среды эксплуатации все композиты показали снижение прочности. При этом массосодержание хоть и изменялось, но эти изменения не превышали в основном 1–3 % от первоначальных значений. В пяти средах эксплуатации масса образцов только увеличивалась. В машинном масле изменения составили менее 1 % но как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. А вот при выдерживании в бензине АИ-92 все композиты показали снижение массосодержания. Как уже было сказано выше, независимо от среды размещения прочность у всех композитов снизилась. Выраженную кислотостойкость, по сравнению с другими материалами, имеет цементный камень на цементе «Г», содержащий NaF (4 мас. ч.) и активную минеральную добавку (10 мас. ч.) (см. рис. 2–5). На наш взгляд, объяснить это можно образованием малорастворимого в воде и кислотах фторида кальция согласно уравнению



Подъемы и опускания кривых массосодержания цементного камня свидетель-

ствуют о том, что при действии сред (всех без исключения) протекают одновременно процессы увеличения массосодержания (насыщения) и вымывания. При действии сред, содержащих серную кислоту, во всех случаях в начальное время выдержки наблюдается интенсивное увеличение массосодержания, что свидетельствует не только о наличии насыщения, но и химического взаимодействия с образованием продуктов, остающихся временно на поверхности образцов. Затем по мере увеличения слоя продуктов с образованием $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит их отслоение и вымывание, что на кривых отмечается снижением массосодержания.

Таким образом, из полученных результатов наилучшим образом характер изменения массосодержания и прочности композитов на биоцидных цементах, выдерживаемых в различных эксплуатационных средах на протяжении 110 суток, описывает полиномиальная функция третьего порядка. В результате проведенных исследований получены сравнительные данные стойкости в коррозионных средах различных цементов. Выявлена достаточно высокая коррозионная стойкость биоцидных цементов с активной минеральной добавкой.

Список литературы

1. Баженов Ю.М. Технология бетона: Учебник для вузов / Ю.М. Баженов. – М.: АСВ. – 2003. – 499 с.
2. Биологическая и климатическая стойкость цементных композитов / В.Т. Ерофеев, А.И. Родин, А.В. Дергунова, Е.Н. Сураева, В.Ф. Смирнов, А.Д. Богатов, С.В. Казначеев, С.Н. Карпушин // Academia. Архитектура и строительство. – 2016. – № 3. – С. 119–126.
3. Биоцидный портландцемент с улучшенными физико-механическими свойствами / В.Т. Ерофеев, А.И. Родин, А.Д. Богатов [и др.] // International Journal for Computational Civil and Structural Engineering. – 2012. – Т. 8. – № 3. – С. 81–92.

4. Защита зданий и сооружений от биоповреждений биоцидными препаратами на основе гуанидина / В.Т. Ерофеев, П.Г. Комохов, В.Ф. Смирнов [и др.]. – СПб.: Наука, 2009. – 192 с.
5. Иванов Ф.М. Защита железобетонных транспортных сооружений от коррозии. – М.: Транспорт, 1968. – 175 с.
6. Пат. № 2491239 Российской Федерации, МПК С04В7/52, С1. Биоцидный поргланцемент / Ерофеев В.Т., Травуш В.И., Карпенко Н.И., Баженов Ю.М., Жидкин В.Ф., Родин А.И., Римшин В.И., Смирнов В.Ф., Богатов А.Д., Казначеев С.В., Родина М.А. // Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Мордовский гос. ун-т им. Н.П. Огарёва». № 2012107175/03; заявл. 29.02.2012; опубл. 27.08.2013, Бюл. № 24.
7. Соломатов В.И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев. – М.: Стройиздат, 1987. – 261 с.
8. Строганов В.Ф. Биоповреждение строительных материалов / В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев // Строительные материалы. – 2015. – № 5. – С. 5–9.
9. Федорцов А.П. Позитивная коррозия или коррозия по В.И. Соломатову и физико-химическое сопротивление бетонов / Успехи строительного материаловедения // Юбилейная конф. М., 2001. – С. 214–218.
10. Федорцов А.П., Ерофеев В.Т. Повышение физико-химического сопротивления цементных композитов путем применения при их отверждении агрессивных сред / Вестник ВРО РААСН. Вып. 5. Нижний Новгород, 2002. – С. 98–101.
11. Федорцов А.П. Физико-химическое сопротивление строительных композитов и способы его повышения: монография / А.П. Федорцов. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2015. – 464 с.