

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПОЯВЛЕНИЯ И СОСТАВА ВЫСОЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕМЕНТНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

А. В. Рухов, А. А. Дегтярев, А. В. Тришина, А. В. Рухов

*Кафедра «Химия и химические технологии»;
ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия; htov@mail.tambov.ru*

Ключевые слова: высолы; катализатор; кислоты; коагуляция; оптическая микроскопия; суспензия; цементно-стружечные плиты.

Аннотация: Предложен метод повышения качества цементно-стружечных плит, позволяющий идентифицировать и устранить образующиеся на них высолы, ухудшающие их декоративные качества.

Введение

Непрерывное развитие строительной области диктует потребность в современных и качественных материалах, которые должны отвечать требованиям технологичности [1], отраслевой применимости [2], экологической безопасности [3], эстетичности. Последний параметр нередко может играть ключевую роль при реализации строительных проектов. Рассмотрим данный аспект на примере цементно-стружечных плит (ЦСП).

Цементно-стружечные плиты, выпускаемые как готовый продукт, при эксплуатации на открытом воздухе, могут покрываться белым налетом, ухудшающим их эстетические качества [4]. Цель работы – установление состава данного налета, механизма появления и путей его устранения.

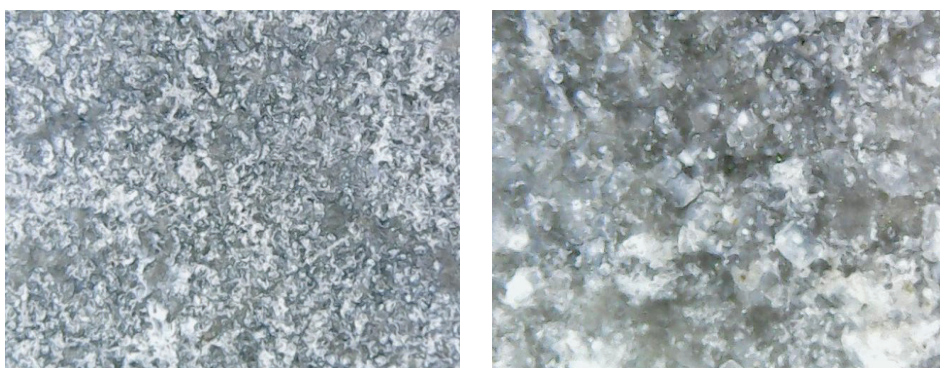
Результаты визуальных исследований

В качестве объекта исследования взят лист ЦСП размером 395×280 мм, окрашенный в объеме (железным шламом) и покрытый акриловым лаком FG 447, подвергавшийся воздействию атмосферной влаги в двух месяцев на испытательном полигоне.

Поверхность листа была неравномерно покрыта белым налетом. Неравномерность, вероятно, обусловлена установкой на лист элементов декора. При проведении пальцем налет легко стирался, оставляя следы на руках. Под элементами декора белый налет был более однородный и плотный. Обзор поверхности методом оптической микроскопии при разных значениях увеличения показал, что поверхность ЦСП покрыта белыми кристаллами, преимущественно правильной формы (рис. 1), которые равномерно распределены на поверхности серо-синеватого цвета.

Результаты анализа

При выявлении состава белого налета использовали приемы качественного химического анализа. С помощью скальпеля с поверхности собрали образец белого порошка в количестве порядка 150 мг, который разбавили 5-6 мл воды. Пробирку



а)

б)

Рис. 1. Общий вид поверхности ЦСП со следами белого налета при увеличении $\times 50$ (а) и $\times 500$ (б)

плотно закрыли резиновой пробкой и в течение 1 ч встряхивали с использованием лабораторного шейкера. Затем образец отстаивался в течение 30 мин. Осмотр показал, что исследуемый образец в своем составе содержит вещество, нерастворимое в воде при комнатной температуре.

Образец повторно перемешали до получения равномерной суспензии. Из пробирки отлили 0,5-1 мл суспензии в чашку Петри и добавили 1-2 капли 1Н соляной кислоты. Наблюдалась реакция с выделением газа. Соответственно, в результате контакта белого порошка с кислотой образовалось газообразное вещество или неустойчивое соединение, разлагающееся с выделением газа. Можно полагать, что исследуемый порошок является солью неустойчивой кислоты, например H_2CO_3 , H_2SO_3 , HNO_2 . Так как получаемый газ не имел характерного запаха, сделан вывод, что суспензия содержит нерастворимые карбонаты металлов.

Установление катиона проводилось по следующей методике:

- фильтрация через бумажный фильтр (красная лента);
- промывка получившегося осадка водой;
- смешение осадка и фильтрата с соляной кислотой.

Установлено, что только осадок вступает в реакцию с выделением газа. Таким образом, сделан вывод, что это нерастворимая соль угольной кислоты. Известны, как минимум 12 катионов в составе карбонатов, дающие нерастворимые в воде соли: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} . В соответствии с составом портландцемента [5], наиболее вероятно присутствие катионов Ca^{2+} , Fe^{2+} .

Для исключения из рассмотрения ионов Fe^{2+} к продукту реакции суспензии с соляной кислотой добавляли 0,1 мл концентрированной азотной кислоты. Полученное вещество помещали в чашку Петри и оставляли на 3 ч, накрыв листом фильтровальной бумаги. После выдержки к раствору добавляли 1-2 капли тиоцианата калия. Визуальных изменений с раствором не происходило, что говорит об отсутствии ионов Fe^{2+} .

Таким образом установлено, что белый налет на поверхности ЦСП является высолами карбоната кальция CaCO_3 . Полученный результат исследования поверхности позволяет сделать вывод, что наблюдается специфический вид углекислой коррозии цементного камня, которая обусловлена присутствием в ЦСП жидкого натриевого стекла и смешанного оксида железа $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ в качестве красителя.

Локализация места образования карбоната кальция

Проведены дополнительные исследования для выяснения, протекает ли процесс углекислотной коррозии только на поверхности или также в объеме ЦСП. Небольшой участок ЦСП (15×15 мм) обработали разбавленной азотной кислотой, промыли водой до щелочной реакции поверхности ($\text{pH} \approx 8,5$) и высушили при температуре 80 °С в течение 3 ч. При помощи методов оптической микроскопии получили изображения обработанной поверхности (рис. 2).

После обработки поверхность приняла стеклоподобный вид, свидетельствующий о коагуляции и отверждении жидкого стекла (образование кремневой кислоты) во внешнем слое в присутствии ионов водорода. Смачивание обработанной поверхности ЦСП водой показало повторное появление кристаллов карбоната кальция. Изображение повторно выделившегося CaCO_3 , полученное методом оптической микроскопии при увеличении $\times 500$, представлено на рис. 3.

Далее на участке, обработанном кислотой, при помощи скальпеля сделали клиновидный надрез глубиной 2 мм. Внешний вид среза был чистым, не имеющим вкраплений. После помещения образца во влажную среду на поверхности среза появился белый налет. На рисунке 4 показаны изображения срезов, полученные методом оптической микроскопии.

Из представленных данных можно сделать вывод, что карбонат кальция не диффундирует из объема на поверхность, а образуется непосредственно на ней. При этом в порах ЦСП присутствует электролит с растворенными ионами кальция и кислотного остатка угольной кислоты, которые, после обработки азотной кислотой и промывки, мигрируют на поверхность и под слоем затвердевшего жидкого стекла вновь формируют карбонат кальция.

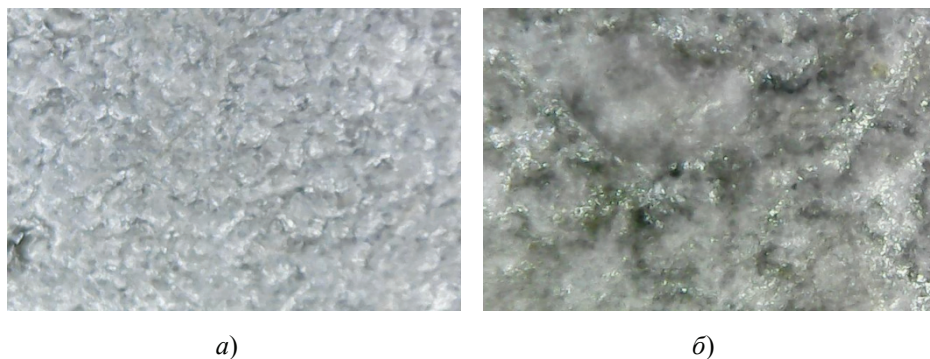


Рис. 2. Изображения поверхности образца ЦСП, обработанного азотной кислотой, при увеличении $\times 50$ (а) и $\times 500$ (б)

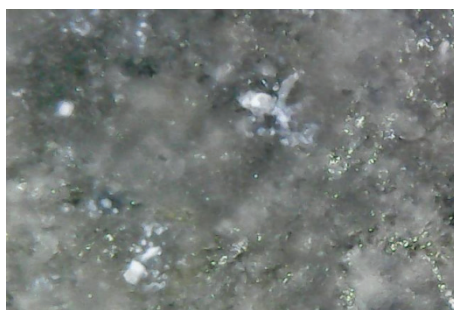


Рис. 3. Изображение поверхности ЦСП, обработанной азотной кислотой и помещенной во влажную среду

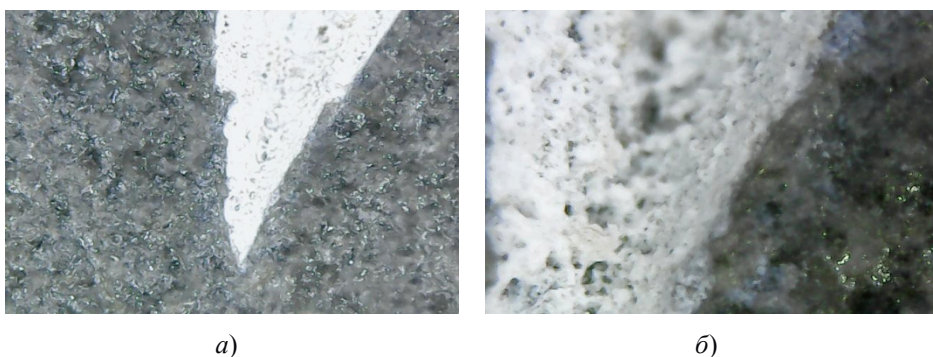


Рис. 4. Изображения среза образца ЦСП при увеличении $\times 50$ (а) и $\times 500$ (б)

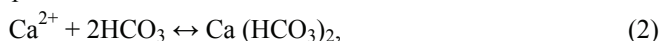
Определение основных физико-химических механизмов формирования карбоната кальция на поверхности ЦСП

Для образования карбоната кальция необходимо выполнение условия присутствия ионов кальция и карбонат-ионов или растворенного углекислого газа в растворе. Данные ионы могут быть получены как в результате одной реакции, например, взаимодействия гидроксида кальция с углекислым газом в присутствии воды, так и в результате независимых химических превращений. Анализ литературных источников позволил выделить следующие основные механизмы получения карбоната кальция.

1. В результате добавления в воду щелочного раствора кремниевой кислоты (в нашем случае натриевого жидкого стекла $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$) образуются свободные гидроксил-ионы, способные реагировать с углекислым газом атмосферы [6]:



Гидрокарбонат-ион в результате реакции с катионом кальция может привести к образованию гидрокарбоната кальция



который в свою очередь при уменьшении влажности или повышении pH поверхности ЦСП диссоциирует до карбоната кальция, согласно реакции



2. Жидкое стекло, имеющее выраженные щелочные свойства, может непосредственно вступать в химическую реакцию с углекислым газом в присутствии воды [7]

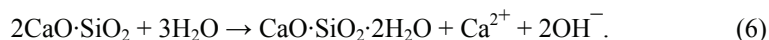


Таким образом, при наличии на поверхности неотвержденного жидкого стекла возможно формирование карбонат-ионов.

3. Образование ионов кальция в результате диссоциации портландита – выщелачивание компонента цементного камня в результате взаимодействия с водой, которое протекает в соответствии с химической реакцией [8]

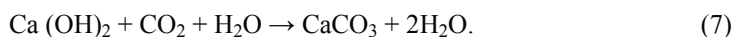


4. Источником ионов кальция также может являться каталитическая реакция гидратации белита $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, присутствующего в портландцементе в количестве порядка 15 – 30 % [5]



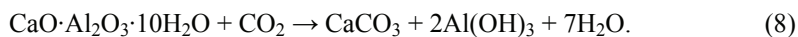
Катализатором в данной реакции выступают железный шлак и жидкое стекло [9]. Тот факт, что в представленном образце ЦСП помимо жидкого стекла содержится краситель на основе оксида железа $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, делает данный механизм весьма вероятным. Также возможно, что при нарушении технологии производства, характеризуемого уменьшением срока выдержки ЦСП до сушки, из листа удаляется вода, которая должна была пойти на гидратацию белита [5]. В результате $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ вступает в реакцию с углекислым газом и образуется CaCO_3 .

5. Также может наблюдаться классическая углекислая и углекислотная коррозия цементного камня, которая протекает без участия функциональных добавок ЦСП. Углекислая коррозия протекает в соответствии с уравнением реакции



Углекислотная коррозия протекает в соответствие с уравнением (2), то есть продуктом реакции является гидрокарбонат кальция [8]. Присутствие Na_2SO_4 и K_2SO_4 ускоряет углекислотную коррозию [10].

6. Образование на поверхности ЦСП карбоната кальция может быть результатом реакции углекислого газа с компонентами клинкера портландцемента, например



Данный процесс является маловероятным в виду высокой реакционной способности алюмината кальция, что приводит к резкому уменьшению его концентрации при затвердении цементной-стружечной смеси [11].

Выработка рекомендаций и определение направлений работ по уменьшению или исключению карбонатных загрязнений на поверхности ЦСП

Вопросами углекислой и углекислотной коррозий занимаются многие научные коллективы на протяжении нескольких столетий и однозначного универсального решения на настоящий момент не найдено. Это обусловлено сложностью и индивидуальной особенностью протекающих процессов, многообразием и нестабильностью состава клинкера. Поэтому для получения практического результата требуется проведение полноценного научного исследования для каждого случая [12]. Несмотря на вышесказанное, можно дать классификацию направлений решения задачи уменьшения или даже исключения образования карбоната кальция на поверхности ЦСП:

1. Увеличение продолжительности технологических операций выдержки готовой плиты для полного участия в процессе формирования цементного камня всех компонентов клинкера.

2. Исключение процессов образования CaCO_3 по механизмам, представленным в химических уравнениях (6) и (8).

3. Использование ускорителей формирования цементного камня (CaCl , NaCl , FeCl_3 , AlCl_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaF , триэтаноламина, патоки, лигносульфанатов) для исключения процессов образования CaCO_3 по механизмам, представленным в химических уравнениях (6) и (8) [13].

4. Использование ускорителей твердения жидкого стекла (Na_2SiF_6 , сложных эфиров (например, глицеринтриацетата), тетрафурфурилоксилана, лигносульфанатов) для исключения процессов образования CaCO_3 , согласно химическим уравнениям (1) – (5) [14].

5. Применение защитных покрытий и пропиток (полимочевины, поливинилацетата, поливинилового спирта, полиуретана, полиакрилатов, алкидных смол

и т.д.) для предотвращения или затруднения доступа к поверхности углекислого газа и воды.

6. Уменьшение размера и количества пор цементного камня [14] для предотвращения диффузии ионов кальция к поверхности ЦСП.

Список литературы

1. Смирнова, Г. Е. Техническое регулирование в области строительных материалов / Г. Е. Смирнова, Н. С. Найденова, Х. А. Невмятуллина // Экономика строительства. – 2017. – № 2 (44). – С. 68 – 75.
2. Наумов, Ю. В. Подтверждение соответствия огнезащищенных строительных материалов требованиям пожарной безопасности / Ю. В. Наумов // Пожарная безопасность. – 2015. – № 1. – С. 80 – 83.
3. Стрельцов, С. В. Анализ требований систем экологической сертификации объектов строительства к строительным материалам / С. В. Стрельцов, Т. В. Носачева, А. Н. Сапрыкина // Материалы Национ. рос. конф. «Современные прикладные исследования», 19 – 21 апреля 2017 г., Шахты. – Шахты, 2017. – С. 186 – 189.
4. Волынский, В. Н. Технология древесных плит и композитных материалов : учеб.-справ. пособие / В. Н. Волынский. – СПб. : Лань, 2010. – 336 с.
5. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор. – М. : Мир, 1996. – 560 с.
6. Effect of Sal Perlatum-Water Glass on the Hydration Behavior of Alkali-Activated Slag Cements / W. Zhang [et al.] // Journal of Building Materials. – 2016. – No. 19 (5). – P. 803 – 809 and 831. doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2016.05.003.
7. ^{17}O NMR Evidence of Free Ionic Clusters Mn^{2+} CO_3 in Silicate Glasses: Precursors for Carbonate-Silicate Liquids Immiscibility / Y. Morizet [et al.] // American Mineralogist. – 2017. – Vol. 102, No. 7. – P. 1561 – 1564. doi: 10.2138/am-2017-6133.
8. Шмитько, Е. И. Химия цемента и вяжущих веществ : учеб. пособие / Е. И. Шмитько, А. В. Крылова, В. В. Шаталова. – Воронеж : [б.и.], 2005. – 164 с.
9. Фиговский, О. Л. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанопозиционных материалов [Электронный ресурс] / О. Л. Фиговский, П. Г. Кудрявцев // Инженерный вестник Дона. – 2014. – № 2. Режим доступа : http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_125_Figovsky.pdf_2448.pdf (дата обращения : 17.08.2018).
10. Рузавин, А. А. Применение метода ускоренной карбонизации в технологии бетонного производства / А. А. Рузавин // Вестн. Южно-Уральского гос. ун-та. – 2017. – Т. 17, № 3. – С. 72 – 75. doi: 10.14529/build170311.
11. Ярцев, В. П. Влияние зернового состава наполнителей из асбестоцементных отходов на физико-механические характеристики цементно-песчаного бетона / В. П. Ярцев, Е. И. Репина, В. В. Шеверда // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2018. – Т. 24, № 1. – С. 165 – 171.
12. Yartsev, V. P. Durability and Strength Capacity of Asbestos-Cement Tubes / V. P. Yartsev, O. N. Kozhukhina, E. U. Belyakin // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2002. – Т. 8, № 4. – С. 638 – 643.
13. The Role of Chemical Admixtures in the Formation of the Structure of cement Stone / V. Sopov [et al.] // MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol. 116, No. 01018. – 10 p. doi: 10.1051/mateconf/201711601018.
14. Термогравиметрические исследования фазовых превращений в цементных композициях на механоактивированном растворе силиката натрия / С. В. Федосов [и др.] // Вестник МГСУ. – 2014. – № 1. – С. 111 – 118.
15. Effect of Nonionic Surfactants on the State of Water in Cement Systems (by NMR Relaxation Data). 2. A Model of the Pore Space / V. N. Izmailova [et al.] // Коллоидный журнал. – 1998. – Т. 60, № 1. – С. 17 – 22.

A Study of the Mechanism of Origin and Composition of Efflorescence on the Surface of Cement Bonded Particle Boards

A. V. Rukhov, A. A. Degtyarev, A. V. Trishina, A. V. Rukhov

*Department of Chemistry and Chemical Technologies;
TSTU, Tambov, Russia; htov@mail.tambov.ru*

Keywords: efflorescence; catalyst; acids; coagulation; optical microscopy; suspension; cement bonded particle boards.

Abstract: A method to improve the quality of cement bonded particle boards is proposed. It allows identifying and eliminating the efflorescence deteriorating their decorative qualities.

References

1. Smirnova G.Ye., Naydenova N.S., Nevmyatullina Kh.A. [Technical regulation in the field of building materials], *Ekonomika stroitel'stva* [Economics of construction], 2017, no. 2 (44), pp. 68-75. (In Russ., abstract in Eng.)
2. Naumov Yu. V. [Confirmation of the correspondence of fire-protected building materials to fire safety requirements], *Pozharnaya bezopasnost'* [Fire safety], 2015, no. 1, pp. 80-83.
3. Strel'tsov S.V., Nosacheva T.V., Saprykina A.N. *Materialy Natsional'noy rossiyskoy konferentsii "Sovremennyye prikladnyye issledovaniya"* [Materials of the National Russian Conference "Modern Applied Research"], 19-21 April, 2017, g. Shakhty, 2017, pp. 186-189. (In Russ., abstract in Eng.)
4. Volynskiy V.N. *Tekhnologiya drevesnykh plit i kompozitnykh materialov : uchebno-spravochnoye posobiye* [Technology of wood-based panels and composite materials: a manual], St. Petersburg: Lan', 2010, 336 p.
5. Teylor X. *Khimiya tsementa* [Chemistry of cement], Moscow: Mir, 1996, 560 p.
6. Zhang W., Yang C., Yang K., Pan Q. [Effect of sal perlatum-water glass on the hydration behavior of alkali-activated slag cements], *Journal of Building Materials*, no. 19 (5), pp. 803-809 and 831, doi: 10.3969 / j.issn.1007-9629.2016.05.003.
7. Morizet Y., Florian P., Paris M., Gailllard F. [17O NMR evidence of free ionic clusters $Mn^{2+} CO_3$ in silicate glasses: Precursors for carbonate-silicate liquids immiscibility], *American Mineralogist*, 2017, vol. 102, no. 7, pp. 1561-1564, doi: 10.2138/am-2017-6133.
8. Shmit'ko Ye.I., Krylova A.V., Shatalova V.V. *Khimiya tsementa i vyazhushchikh veshchestv: uchebn. posobiye* [Chemistry of cement and binders: training allowance], Voronezh, 2005, 164 p.
9. http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_125_Figovsky.pdf_2448.pdf (accessed 17 August 2018).
10. Ruzavin A.A. [Application of the method of accelerated carbonization in the technology of concrete production], *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the South Ural State University], 2017, vol. 17, no. 3, pp. 72-75, doi: 10.14529/build170311. (In Russ., abstract in Eng.)
11. Yartsev V.P., Repina Ye.I., Sheverda V.V. [Influence of the grain composition of fillers from asbestos-cement waste on the physical and mechanical characteristics of cement-sand concrete], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2018, vol. 24, no. 1, pp. 165-171. (In Russ., abstract in Eng.)

12. Yartsev V.P., Kozhukhina O.N., Belyakin E.U. [Durability and strength capacity of asbestos-cement tubes], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2002, vol. 8, no. 4, pp. 638-643. (In Eng., abstract in Russ.)

13. Sopov V., Pershina L., Butskaya L., Latorets E., Makarenko O. [The role of chemical admixtures in the formation of the structure of cement stone], *MATEC Web of Conferences*, 2017, vol. 116, no. 01018, 10 p., doi: 10.1051/mateconf/201711601018.

14. Fedosov S.V., Akulova M.V., Slizneva T.Ye., Potemkina O.V. [Thermogravimetric studies of phase transformations in cement compositions on mechanically activated sodium silicate solution], *Vestnik MGSU* [Bulletin of MGSU], 2014, no. 1, pp. 111-118. (In Russ., abstract in Eng.)

15. Izmailova V.N., Rodin V.V., Shchukin E.D., Yampol'skaya G.P., Nuss P.V., Ovchinniko, A.N., Tulovskaya Z.D. [Effect of nonionic surfactants on the state of water in cement systems (by NMR relaxation data). 2. A model of the pore space], *Коллоидный журнал* [Colloid Journal], 1998, vol. 60, no. 1, pp. 17-22. (In Eng.)

Untersuchung des Mechanismus des Auftretens und die Zusammensetzung der Auswitterungen auf der Oberfläche der Zementspanplatten

Zusammenfassung: Zur Qualitätsverbesserung von Zementspanplatten ist ein Verfahren vorgeschlagen, mit dessen Hilfe die darauf bildenden und ihre dekorativen Eigenschaften beeinträchtigenden Auswitterungen, sich erkennen und beseitigen lassen.

Étude du mécanisme de l'apparition de la composition des hautes terres sur la surface des dalles de ciment

Résumé: Est proposée une méthode pour l'amélioration de la qualité des dalles de ciment qui permet d'identifier et d'éliminer les salissures qui en résultent et qui dégradent leurs qualités décoratives.

Авторы: *Рухов Артём Викторович* – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Химия и химические технологии»; *Дегтярев Андрей Александрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия и химические технологии»; *Тришина Александра Викторовна* – магистрант; *Рухов Антон Викторович* – магистрант, ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Карнушкин Сергей Викторович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Компьютерно-интегрированные системы в машиностроении», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.