

УДК 691.544: 666.941.2

Н.С. Ступень

ВЛИЯНИЕ ФОСФАТОВ НА СТЕПЕНЬ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ В СИСТЕМЕ $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ В СУЛЬФАТНОЙ АГРЕССИВНОЙ СРЕДЕ

Изучено совместное влияние сульфат и фосфат-ионов на степень выщелачивания гидроксида кальция в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. Экспериментально установлено, что при концентрациях сульфат-ионов до 5 г/л и при соотношении $\text{SO}_4^{2-}:\text{PO}_4^{3-} = 1:2$ степень выщелачивания гидроксида кальция в системе уменьшается. Уменьшение степени выщелачивания способствует уменьшению скорости коррозионных процессов в данной системе.

Введение

Вопрос о долговечности бетонных и железобетонных конструкций в зданиях и сооружениях является одним из важнейших в экономике каждой страны. Детальное изучение долговечности и прочности бетона и железобетона и сооружений из них актуально в связи с возведением сооружений химической и других отраслей промышленности, в которых используются и перерабатываются вещества, агрессивные по отношению к бетону, расширением строительства, а также в связи с возведением из железобетона сооружений, к которым предъявляются требования особо высокой долговечности.

Основной структурный компонент цементного камня – гидросиликаты кальция – выделяются из раствора в виде волокнистых субмикроскопических частиц. Вначале в свободном пространстве между частицами цемента гидросиликаты кальция образуются в виде длинных волокон. Затем по мере уплотнения структуры длина волокон уменьшается. Непрерывно растёт число контактов срастания кристаллов новообразований. С увеличением объёма твёрдой фазы при гидратации уменьшается общий объём и размеры пор. В результате этих процессов прочность цемента непрерывно нарастает [1].

Свойства агрессивных сред и условия их действия на строительные конструкции весьма разнообразны. Анализ большого экспериментального материала и результатов исследований сооружений, подвергавшихся действию различных агрессивных сред, позволил В.М. Москвину выделить три основных вида коррозии бетона [2]. В естественных условиях редко встречается коррозия только одного вида [3].

К первому виду могут быть отнесены все процессы коррозии, которые возникают в бетоне при действии жидких сред (водных растворов), способных растворять компоненты цементного камня. Составные части цементного камня растворяются и выносятся из структуры бетона. Так как наиболее растворимым компонентом цементного камня на основе портландцемента является гидроксид кальция, то коррозионный процесс определяется обычно как процесс выщелачивания извести. Коррозия бетона вследствие выщелачивания относится к коррозии I вида. Особенно интенсивно эти процессы могут протекать при фильтрации воды через толщу бетона. Если в воде содержатся соли, не реагирующие непосредственно с составными частями цементного камня, они могут повысить растворимость гидратированных минералов цементного камня вследствие повышения ионной силы раствора.

Ко второму виду коррозии можно отнести процессы, при которых происходят химические взаимодействия – обменные реакции – между компонентами цементного камня и раствора, в том числе обмен катионами. Образующиеся продукты реакции или легкорастворимые соединения выносятся из структуры в результате диффузии

или фильтрационным потоком, или отлагаются в виде аморфной массы, не обладающей вяжущими свойствами и не влияющей на дальнейший разрушительный процесс. Такой вид коррозии представляют процессы, возникающие при действии на бетон растворов кислот и некоторых солей.

Коррозия третьего вида возникает при действии на бетон растворов сульфатов и едких щелочей. Основным признаком коррозии третьего вида является накопление в порах и капиллярах бетона солей и последующая их кристаллизация, связанная с увеличением объема твердой фазы. Соли либо образуются вследствие химических реакций взаимодействия агрессивной среды с составными частями цементного камня, либо приносятся извне и выделяются из раствора вследствие испарения из него воды. Накопление солей в порах бетона на начальных стадиях вызывает его уплотнение. Прочность бетона при этом на какой-то период увеличивается и превышает таковую для бетона, не подвергнутого действию агрессивной среды. Лишь только после возникновения значительных растягивающих усилий в стенках пор и капилляров, вызванных продолжающимся ростом кристаллообразований, происходит разрушение структурных элементов цементного камня бетона и наблюдается быстрое снижение (сброс) прочности. Чем медленнее протекает коррозия, тем позднее наступает сброс прочности. К этому виду коррозии относится щелочная коррозия и сульфатная коррозия.

Исследования процессов коррозии цементного клинкера и стальной арматуры в железобетонных конструкциях привели к получению множества композиционных цементных вяжущих с различными активными добавками, улучшающими свойства цементов и бетонов, повышающих их долговечность. К природным активным минеральным добавкам относят некоторые осадочные горные породы (диатомит, трепел, опоку, глиежи – естественно-обожженные глинистые породы), а также породы вулканического происхождения (вулканический пепел, туф, пемзу, трасс). В качестве искусственных активных минеральных добавок используют побочные продукты и отходы промышленности: быстроохлажденные (гранулированные) доменные и электротермофосфористые шлаки, топливные золы и шлаки, нефелиновый шлам (побочный продукт производства глинозема, состоящий на 80 % из двухкальциевого силиката), обожженные при температуре до 800°C глины (глиниты, цемянка) и др. В составе минеральных добавок в значительном количестве содержатся химически активные составляющие: аморфный водный диоксид кремния (диатомиты, трепелы и другие осадочные породы); аморфный диоксид кремния и алюмосиликаты (вулканические и искусственные добавки); метакаолинит и активный глинозем (в добавках, содержащих обожженное глинистое вещество – глиниты, глиежи, зола-унос и топливные шлаки). Если такие добавки тонко измельчить, то в присутствии влаги, даже при обычной температуре, они способны взаимодействовать с гидроксидом кальция, находящимся в извести или выделившимся при твердении портландцемента, образуя практически нерастворимые продукты реакции. Но не всегда применение активных добавок в цемент решает вопросы коррозии, особенно коррозии стальной арматуры.

Цель исследования: изучить влияния добавки фосфата натрия на течение процессов коррозии цементного клинкера и стальной арматуры в сульфатной агрессивной среде.

Материалы и методы

Для исследования процессов выщелачивания Ca(OH)_2 использовали цемент марки 500 следующего химического состава:

SiO_2 – 21,44; Al_2O_3 – 4,87; Fe_2O_3 – 4,89; CaO – 64,00; MgO – 1,67; SO_3 – 2,95.

Минералогический состав цементного клинкера следующий (в %):

C_3S – 63 – алит – $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – трёхкальциевый силикат;

C_2S – 17 – белит – $2CaO \cdot SiO_2$ – двухкальцевый силикат;

C_3A – 3 – целит – $3 CaO \cdot Al_2O_3$ – трёхкальцевый алюминат;

C_4AF – 17 – целит – $4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ – четырёхкальцевый алюмоферрит.

Исследования проводили на образцах цементного камня ($v/c = 0,4$) – кубиках $2 \times 2 \times 2$ см. Размеры образцов приняты из соображений возможности в короткие сроки получить исследуемые зависимости. После распалубки (через сутки) образцы твердели 28 суток в дистиллированной воде.

Для приготовления растворов агрессивной среды использовали сульфат натрия, марки ЧДА. Концентрации растворов сульфата (в пересчёте на ион SO_4^{2-}) – 1,5 г/л, 3 г/л, 12 г/л, 16 г/л и 20 г/л приняты из соображений ускоренного получения исследуемых зависимостей. В качестве фосфатной добавки использовали фосфат натрия марки ЧДА концентрацией 3 г/л и 6 г/л.

Количественное определение водорастворимых ионов кальция проводили методом комплексометрического титрования с трилоном Б в присутствии индикатора мурексиды. В агрессивной среде образцы находились в течение 28 суток. Фазовый состав затвердевших образцов определяли рентгенофазовым анализом, минералогический состав – петрографическими исследованиями шлифов.

Результаты исследований

Теоретическими и экспериментальными исследованиями сложных систем, определением условий образования и стабильного существования различных форм гидросульфатоалюмината кальция при взаимодействии сульфатов с минералами цементного камня установлено, что вначале во всех случаях образуются кристаллы высокосульфатной формы гидросульфатоалюмината кальция, которые затем при определённых условиях (при низкой концентрации гипса и $Ca(OH)_2$) могут перейти в низкосульфатную форму [1]. Последующий переход высокосульфатной формы гидросульфатоалюмината кальция в низкосульфатную не оказывает значительного влияния на свойства и структуру цементного камня, в которых уже произошли изменения при кристаллизации высокосульфатной формы гидросульфатоалюмината кальция. Но немалое значение при этом имеет механизм образования соединения, который определяется концентрацией компонентов, входящих в состав гидросульфатоалюмината кальция [2]. Установлено, что гидросульфатоалюминат кальция образуется в неопасной форме, если концентрация всех компонентов, образующих это соединение (CaO , Al_2O_3 , SO_3), достаточно высока. Тогда гидросульфатоалюминат кальция образуется в виде отдельных игл в поровом пространстве, благодаря чему структура цементного камня не разрушается, а уплотняется.

Жидкая фаза затвердевшего цемента представляет раствор гидроксида кальция концентрации близкой к концентрации насыщенного раствора, и содержит незначительные количества кремнезёма, глинозёма и оксида железа (III). Снижение одного из компонентов, образующих гидросульфатоалюминат кальция (CaO , Al_2O_3 , SO_3), исключает необходимое пересыщение жидкой фазы по этому компоненту. Экспериментально установлено, что практически заметное количество гидросульфатоалюмината кальция начинает образовываться при концентрации SO_4^{2-} в растворе 250 мг/л и выше, а при концентрации 500 мг/л образуется уже значительное количество гидросульфатоалюмината кальция. Когда концентрация SO_4^{2-} в насыщенном растворе гипса превышает 1 000 мг/л, что соответствует насыщенному раствору гипса, образуется максимальное количество гидросульфатоалюмината кальция [3]. Сторонники гипотезы перекристаллизации полагают, что сульфатная коррозия цементного камня вызывается переходом в твёрдом состоянии этtringита в моносульфат кальция, что в большей степени зависит от концентрации CaO в жидкой фазе. Гидросульфатоалюминат кальция со временем может разрушаться с образованием таумазита.

Исследованиями установлено, что при действии на цементный камень растворов сульфатов в результате сложных физико-химических процессов изменяется фазовый состав цементного камня. Несомненно, характер образующихся соединений гидросульфоалюмината кальция и гипса, а также скорость их образования зависят не только от концентрации сульфат-ионов, но и от вида и концентрации катионов и других анионов, находящихся в водной среде.

Ранее нами были выявлены закономерности изменения фазового и минералогического состава в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ под действием сульфат ионов, а также под влиянием совместного действия сульфат и гидрокарбонат ионов. Установлено, что в присутствии гидрокарбонат-ионов в сульфатном растворе в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ заметно уменьшается содержание гидросульфалюмината кальция [4]. Совместное влияние хлорид и сульфат-ионов зависит от количественного соотношения между ними. Экспериментально установлено, что при концентрациях сульфат-ионов 3 и 5 г/л и при соотношении $\text{SO}_4^{2-}:\text{Cl}^- = 1:1$ степень выщелачивания гидроксида кальция в системе уменьшается [5].

Исследование фазового состава затвердевших образцов показало, что в структуре цементного клинкера с добавкой фосфата натрия присутствует крупнокристаллическая фаза ортофосфата кальция и мелкокристаллическая фаза гидрофосфата кальция. Данные рентгенофазового анализа подтверждаются исследованием шлифов образцов. Основную поверхность шлифа образцов с фосфатной добавкой составляют округлые зерна и их гроздевидные совокупности с четкими, а иногда размытыми границами. Зерна бесцветные, прозрачные показателем преломления 1,70–1,71. Более размытые зерна имеют показатель преломления 1,65–1,67, оптические характеристики и внешний вид этих кристаллов соответствует фосфату и гидрофосфату кальция. Свободный (несвязанный) оксид кальция в образцах без добавки фосфата натрия содержится в клинкерах в количестве, обычно не превышающем 0,75–1%. Это свидетельствует о неполноте реакций образования силикатов кальция. Свободный оксид кальция в клинкере представлен в виде скоплений или отдельных округлых зерен, часто примерно одинакового с белитом размера; его трудно обнаружить в прозрачном шлифе клинкера, но он хорошо виден в полированном шлифе, так как благодаря округлой форме заметно выделяется на поверхности шлифа. Содержание свободного оксида кальция в образцах с добавкой фосфата натрия, исходя из соотношения концентраций ионов $\text{SO}_4^{2-}:\text{PO}_4^{3-} = 1:2$, уменьшается до 0,3 %, а это влечет за собой уменьшение степени выщелачивания и стабилизации pH на высоком уровне (pH = 12). Результаты определения количества водорастворимых ионов кальция представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Количество водорастворимых ионов кальция в пробах из вытяжки образцов

Проба из вытяжки образца, помещенного в р-р с соотношением ионов $\text{PO}_4^{3-}:\text{Cl}^-$	Масса ионов Ca^{2+} в навеске, г	Содержание ионов Ca^{2+} в навеске, %	Содержание ионов Ca^{2+} в цементе, %	Масса CaO в навеске, г
(1,5 г/л) Ч. SO_4^{2-}	0,0215	2,15	9,65	0,038
1:1	0,0208	2,10	9,43	0,037
1:2	0,02	1,85	8,31	0,033
2:1	0,0076	1,47	10,50	0,042

Продолжение таблицы 1

(3 г/л) Ч. SO_4^{2-}	0,03	3,0	13,47	0,054
1:1	0,024	2,62	11,76	0,047
1:2	0,0142	1,93	8,66	0,034
2:1	0,0111	1,67	7,50	0,03
(5 г/л) Ч. SO_4^{2-}	0,0365	3,65	18,21	0,073
1:1	0,0351	3,51	17,20	0,067
1:2	0,0349	3,50	15,71	0,063
2:1	0,0346	2,50	11,22	0,045

Таблица 2 – Количество водорастворимых ионов кальция в агрессивной среде

Проба с соотношением ионов $SO_4^{2-} : PO_4^{3-}$ в растворе	Масса ионов Ca^{2+} в навеске, г	Масса CaO в навеске, г	Содержание ионов Ca^{2+} , %	
			в навеске	в цементе
(1,5 г/л) Ч. SO_4^{2-}	0,0215	0,03	2,15	7,52
1:1	0,00915	0,0128	0,91	3,20
1:2	0,005	0,007	0,50	1,75
2:1	0,015	0,021	1,50	5,25
(3 г/л) Ч. SO_4^{2-}	0,01	0,014	1,00	3,50
1:1	0,0075	0,0105	0,75	2,625
1:2	0,011	0,0154	1,10	3,85
2:1	0,0085	0,0119	0,85	2,97
(5 г/л) Ч. SO_4^{2-}	0,0075	0,0105	0,75	2,62
1:1	0,006	0,0084	0,60	2,10
1:2	0,01	0,014	1,00	3,50
2:1	0,005	0,007	0,50	1,75

Из приведенных данных видно, что содержание водорастворимой формы ионов кальция в образцах с повышением концентрации сульфат-ионов от 1,5 г/л до 5 г/л увеличивается. При концентрации сульфат ионов 1,5 г /л присутствие хлорид-ионов способствует увеличению содержания водорастворимых форм. При концентрации сульфат-ионов 3 г/л и 5 г/л положительную роль играют хлорид-ионы при соотношении $SO_4^{2-} : PO_4^{3-} = 1:2$. При повышении концентрации агрессивных сульфат-ионов до 12, 16 и 20 г/л положительная роль фосфат-ионов почти не проявляется.

С увеличением концентрации сульфат-ионов в агрессивной среде действуют два противоположных процесса: с одной стороны, с ростом концентрации сульфата в агрессивной среде возрастает кристаллизация $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ за счёт увеличения содержания иона SO_4^{2-} , одноимённого с ионами кристаллизующегося гипса. Этот процесс способствует формированию мелкокристаллического слоя продуктов коррозии низкой диффузионной проницаемости. С другой стороны, в присутствие Na_2SO_4 увеличивается растворимость гидроксида кальция и может увеличиваться растворимость гипса по

сравнению с растворимостью этих соединений в воде, что способствует увеличению скорости коррозии.

Как известно, коррозия I вида объединяет процессы, связанные с выщелачиванием растворимых компонентов, прежде всего $\text{Ca}(\text{OH})_2$, жидкой фазы цементного камня под действием агрессивных растворов. Установлено, что выщелачивание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из цементного камня приводит к понижению прочностных характеристик бетона [2] вследствие последовательного ряда разложений компонентов цементного камня, связанных с изменением концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

При концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в пересчёте на CaO в жидкой среде 1,2 г/л устойчивы все перечисленные выше минералы; при концентрации 1,6–1,08 г/л высокоосновные гидросиликаты и гидроалюминаты переходят в низкоосновные. При понижении концентрации CaO до 0,4–0,5 г/л устойчивы только одноосновные гидросиликаты и гидроалюминаты. При концентрации CaO 0,16–0,36 г/л гидроалюминаты подвергаются полному гидролизу с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$. При более низких концентрациях распадается однокальциевый силикат с образованием геля кремниевой кислоты [1].

Экспериментальные данные показали, что в присутствии сульфата натрия растворимость гидроксида кальция повышается с увеличением концентрации SO_4^{2-} , и поэтому усиливаются коррозионные процессы I вида. Вначале в раствор будет переходить свободный гидроксид кальция, когда же удалится значительная его часть, начнется гидролиз гидросиликатов и гидроалюминатов кальция с выделением гидроксида кальция. По мере снижения концентрации CaO в растворе, соприкасающемся с цементным камнем, происходит гидролиз других гидратов, стабильное существование которых возможно только в растворах гидроксида кальция известной концентрации. В таблице 3 представлены экспериментальные данные по выщелачивающей способности испытуемых образцов в сульфатной среде.

Таблица 3 – Количество растворенного CaO в зависимости от соотношения концентраций ионов SO_4^{2-} и PO_4^{3-} в вытяжке из образцов

Содержание CaO в цементе, %	Количество растворенного CaO (%) от первоначального содержания											
	концентрация SO_4^{2-} 1,5 г/л				концентрация SO_4^{2-} 3 г/л				концентрация SO_4^{2-} 5 г/л			
	1:0	1:1	1:2	2:1	1:0	1:1	1:2	2:1	1:0	1:1	1:2	2:1
64	16,4	21,87	38,28	22,97	22,97	14,71	32,16	19,14	27,945	14,66	21,05	21,8

Анализ экспериментальных данных показал, что добавка фосфата натрия при определенных концентрациях сульфат-ионов в агрессивной среде уменьшает степень выщелачивания гидроксида кальция. Особенно это заметно при соотношении концентраций $\text{SO}_4^{2-} : \text{PO}_4^{3-} = 1:1$ и $1:2$ при небольших концентрациях сульфат-ионов (1,5 г/л и 3 г/л).

Данные по определению pH водных вытяжек из образцов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Значения pH водных вытяжек из образцов

Значения pH водных вытяжек											
концентрация SO_4^{2-} 1,5 г/л				концентрация SO_4^{2-} 3 г/л				концентрация SO_4^{2-} 5 г/л			
1:0	1:1	1:2	2:1	1:0	1:1	1:2	2:1	1:0	1:1	1:2	2:1
10,1	11,7	12,1	10,9	9,1	11,2	11,8	10,2	8,5	8,9	9,1	9,0

Щелочная природа бетона, вызванная присутствием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с $\text{pH} = 13$, предотвращает коррозию арматуры железобетона формированием тонкого защитного слоя из оксида железа на поверхности металла. Эта защита известна под названием пассивность. Однако если бетон проницаем до такой степени, что карбонизация достигает бетона в контакте со сталью или растворимыми хлоридами и проникает до арматуры при наличии воды и кислорода, произойдет коррозия арматуры. Слой пассивного оксида железа разрушается, когда pH опускается ниже 11. Карбонизация понижает уровень pH примерно до 9. Образование ржавчины вызывает увеличение объема стали по сравнению с исходным. Давление вспучивания вызовет трескание и скалывание бетона. Кроме того, хорошо консолидированный и правильно выдержанный бетон с низким водоцементным отношением обладает низкой водопроницаемостью, что минимизирует проникновение факторов, вызывающих коррозию стальной арматуры, таких как хлорид-ион, углекислый газ, влага и т.д. Если бетон должным образом спроектирован, применен и обслужен, не должно возникать значительных проблем с коррозией стали во время срока эксплуатации конструкций. При небольшой концентрации сульфат ионов (1,5 и 3 г/л) добавка фосфата натрия повышает pH до значений, при которых стальная арматура пассивна и не подвергается коррозии.

Выводы

1. При небольших концентрациях сульфат-ионов (до 5 г/л) $\text{SO}_4^{2-} : \text{PO}_4^{3-} = 1:1$ и $1:2$ уменьшает количество водорастворимых ионов кальция в системе.
2. Положительное влияние фосфатов в значительной степени проявляется в стабилизации pH на уровне 11–12.
3. В присутствии фосфатов структура цементного клинкера уплотняется за счет образования крупнокристаллических новообразований фосфата кальция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов, Ф.М. Коррозионностойкие бетоны и железобетонные конструкции / Ф.М. Иванов, Г.В. Любарская, Г.В. Чехний. – М. : Наука, 1981. – 253 с.
2. Москвин, В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин [и др.] – М. : Стройиздат, 1980. – 536 с.
3. Москвин, В.М. О роли ионного и солевого состава раствора при сульфатной коррозии бетона / В.М. Москвин, Г.В. Любарская. – бетон и железобетон. – 1982. – № 9. – С.16–18.
4. Ступень, Н.С. Исследование системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в присутствии ионов SO_4^{2-} и HCO_3^- / Н.С. Ступень, Б.С. Шевченко, Ю.В. Волынчук // Веснік Брэсцкага ўн-та. Сер. прыродазн. навук. – 2003. – № 2. – С. 55–61.
5. Ступень, Н.С. Влияние хлоридов на степень выщелачивания гидроксида кальция в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в сульфатной агрессивной среде / Н.С. Ступень, М.В. Лукашенко // Веснік Брэсцкага ўн-та. Сер. прыродазн. навук. – 2008. – № 2. – С. 45–51.

N.S. Stupen. The Influence of Phosphates on the Degree of Washing out of Calcium Hydroxide in the System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ in Sulphate Aggressive Medium

The joined influence of phosphates on the degree of washing out of calcium hydroxide in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ in sulphate aggressive medium was studied. Experiments showed that the degree of washing out of alkaline in the system decreases at concentrations of sulphate ions 3 and 5 g per l and the ratio $\text{SO}_4^{2-} : \text{PO}_4^{3-} = 1:2$. The decrease of washing out of calcium hydroxide leads to the reduction of corrosion speed in this system.

Рукапіс паступіў у рэдкалегію 06.09.2011 г.