

УДК 691.544:666.941.2

Н.С. Ступень

ДЕЙСТВИЕ АГРЕССИВНЫХ СРЕД НА КОРРОЗИЮ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ

Доломиты являются наиболее древними карбонатными породами, развитыми на территории Беларуси. Производство магнезиального цемента на основе каустического доломита, позволит производить экологически безопасный и ценный строительный материал. Введение 10–20% аморфного кремнезема повышает атмосферостойкость и водостойкость магнезиального цемента. Изучены процессы коррозии магнезиальных композиций в сульфатных, гидрокарбонатных и сульфатно-гидрокарбонатных средах с различной концентрацией по сульфат- и карбонат-ионам. Установлено положительное влияние гидрокарбонат-ионов, которые уменьшают скорость выщелачивания гидроксида магния.

Магний – один из основных элементов природы. Карбонаты и силикаты магния и кальция являются самым распространенным сырьем для производства магнезиальных вяжущих.

Для силикатов магния характерна склонность к многочисленным и разнообразным замещениям (изовалентным и гетеровалентным) катиона магния на катионы железа, кальция, кобальта, никеля и др. Поэтому в природе большое количество разнообразных сложных силикатов магния.

По генезису, кристаллохимическим особенностям и физико-механическим свойствам магнийсодержащие силикаты с позиций их промышленной переработки в полезный продукт можно классифицировать на следующие три группы:

- силикаты магния;
- кальциево-магниевого, железисто-магниевого, алюминиево-магниевого силикаты;
- комплексные силикаты сложного химического состава – алюмосиликаты магния [1].

Если происходит замещение кремния на алюминий, то образуются тетраэдры состава $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$. Здесь все тетраэдры имеют общие вершины.

Все реакции в силикатных системах в соответствии с химическими процессами изготовления материалов и изделий можно разделить в основном на две группы: пирогидратные и реакции гидратации и коррозии.

Первая охватывает большой круг дегидратации и модификационных превращений, реакций в твердых фазах и расплавах, вторая – все многообразие реакций силикатов с водой и агрессивными средами при нормальных и повышенных температурах и давлениях.

Большое практическое значение имеют реакции гидратации и коррозии силикатов в нормальных и гидротермальных условиях.

Изучение коррозионных процессов разных типов в силикатных и алюмосиликатных системах магния и кальция имеет большое практическое значение. Влияние на эти системы таких ионов SO_4^{2-} и HCO_3^- имеет практический интерес, так как отражает процессы коррозии цементного камня и бетона, композиционных магнезиальных вяжущих в природных сульфатных и гидрокарбонатных средах. Поэтому объектом исследования явилась система $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в присутствии сульфат- и гидрокарбонат-ионов.

Основным сырьем для получения магниезиальных вяжущих служит горная порода магнезит MgCO_3 . Ограниченное распространение магнезита обуславливает более высокую себестоимость изделий по сравнению с изделиями из других вяжущих материалов.

Расширить производство магниезиального вяжущего можно путем получения его из более распространенного природного сырья. Сырьем для получения магниезиального цемента может служить природный доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ [2].

Доломит – это осадочная порода, на 90% и более состоящая из минерала доломита. При содержании доломита 50–90% породу называют известковым доломитом, а при меньшем содержании доломита – доломитизированным известняком. Самой обычной примесью является кальцит, нередко ангидрит или гипс, иногда аутигенный кремнезем (кварц и кремнезем).

На территории Беларуси известно 15 месторождений с общими запасами 759,3 млн тонн. Наиболее крупные из них месторождения в коренном залегании – Руба (Витебский район), Кобеляки (Оршанский район), Сарьянка (Верхнедвинский район). Эти месторождения расположены в долинах Западной Двины, Днепра, Сарьянки, где и выходят на дневную поверхность. Наиболее обширные выходы наблюдаются по левобережью Западной Двины возле Витебска – месторождение Руба. Общие его запасы составляют 790 млн тонн. Залегают доломиты в виде пастообразной толщи под моренными и водно-ледниковыми четвертичными отложениями.

Одной из важных областей применения доломита является производство каустического доломита и изготовление из него магниезиального вяжущего.

Каустический доломит – продукт тонкого помола обожженного природного доломита при температуре 650–720°C. Полуобожженный доломит содержит в своем составе 20–28% активного оксида магния и инертное вещество в количестве 60–70% CaCO_3 .

Доломит, обожженный при температуре выше 900 °C, можно затворять водой и применять для приготовления растворов для кладки и штукатурки.

Для приготовления вяжущего полуобжиговый доломит, как и каустический магнезит, затворяют растворами солей электролитов: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и т.д.

Как известно, твердение магниезиальных вяжущих водой сопровождается сложными физико-химическими процессами. Оксид магния, растворимость которого в воде очень незначительна (0,001 г/л), образует насыщенный раствор. В растворе происходит взаимодействие оксида магния с водой, в результате которого образуется сначала гелеобразный, а затем кристаллический гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Растворимость оксида магния зависит от удельной поверхности, ориентации кристаллов, концентрации дефектов и температуры. В свою очередь, скорость растворения зависит от скорости диффузии растворенных молекул оксида магния через слой насыщенного раствора. Немаловажную роль в этом процессе играет pH среды. При низких значениях pH растворение оксида магния определяется поверхностной реакцией между протоном водорода и оксидом, а при увеличении водородного показателя процесс переходит в диффузионную область и определяется растворимостью магния в воде. При повышении температуры растворимость MgO в воде уменьшается, но скорость растворения увеличивается.

Медленная гидратация объясняется тем, что оксид покрывается пленкой аморфного коллоидального гидроксида $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Выявлена техническая возможность применения в качестве заполнителей для бетонов на каустическом доломите промышленных отходов (древесная мука, золашлаковые смеси, бумажные и пластиковые отходы, отходы переработки автомобильных шин) при частичном или полном замещении ими природного заполнителя – строительного песка.

Бетоны на каустическом доломите можно использовать для устройства двух-слойных полов для обеспечения и повышения тепло- и звукоизоляции. Верхний слой должен обладать повышенной устойчивостью к действию воды, агрессивных сред и может быть изготовлен из композиционного доломитового цемента с добавками микрокремнезема, который обеспечит эти качества [2, 3].

Анализ результатов определения прочности бетонов, полученных на основе каустического доломита, измельченного по различным режимам, показывает, что для этого вяжущего увеличение дисперсности является эффективным средством повышения прочности бетона [4]. В частности, увеличение удельной поверхности каустического доломита с 1320 до 5500 см²/г обеспечивает существенный рост прочности бетона (более чем в 2 раза) во все сроки твердения. Дальнейшее увеличение тонкости помола в пределах до 8500 см²/г технически нецелесообразно, так как повышает прочностные характеристики всего на 10–15%, а энергетические затраты на помол не компенсируются.

Растворимость оксида магния в значительной степени повышается в присутствии хлорид- и сульфат-ионов. При гидратации оксида магния в растворах солей хлоридов и сульфатов образуются преимущественно гелеобразные продукты и кристаллы игольчатой формы [2]. Скорость гидратации увеличивается, среди продуктов гидратации появляются оксохлориды или оксосульфаты магния (в зависимости от вида соли). Согласно литературным данным, состав образуемых оксохлоридов самый разнообразный, что зависит от водородного показателя среды, а также от концентрации применяемой соли: $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $5\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $5\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Но образование оксохлоридов в значительной степени понижает устойчивость таких систем, что отрицательно сказывается на качестве изделий из магнезиальных вяжущих. Оксохлориды магния, составляющие основу продуктов гидратации оксида магния в присутствии хлорид-ионов, неустойчивы при действии воды и легко подвергаются гидролизу.

С целью регулирования строительно-технических свойств вяжущего на основе каустического доломита изучено влияние различных химических добавок на сохраняемость бетонных смесей на его основе, а также на физико-механические свойства и долговечность бетонов (темпы твердения, прочность, собственные деформации, водостойкость, морозостойкость и водонепроницаемость, стойкость в агрессивных средах). В качестве модификаторов могут быть использованы алюмофосфатная, фосфатная, боратная добавки и их сочетания. Добавки вводили на стадии помола полуобожженного доломита. Установлено, что при использовании комплексных фосфатно-боратных добавок существенно нормализуются процессы структурообразования и твердения бетонов на основе каустического доломита и улучшаются их свойства: достигается устойчивый рост прочности, снижаются собственные деформации расширения, уменьшается опасность развития деструктивных процессов (образование трещин) и т.д. Так, например, введение указанных добавок в количестве 1–3,2% массы каустического доломита в магнезиально-доломитовые бетонные смеси значительно повышает их сохраняемость. Механизм действия этих добавок как замедлителей схватывания связан, по-видимому, с осаждением и формированием фосфатно-боратных комплексов [4]. Мелкие частицы труднорастворимых добавок адсорбируются при помоле на частицах активного оксида магния, затрудняя доступ к ним затворителя. Затем в растворе образуются хелатные комплексы, влияющие на прочность и структуру цементного камня.

Еще одним из существенных недостатков магнезиальных вяжущих на доломитовом сырье является их низкая водостойкость и атмосферостойкость. Кроме этого, на

поверхности доломитовых изделий могут появляться высолы хлорид-ионов. Такой недостаток существенным образом сужает область применения данного вяжущего.

Среди большого количества гидравлических добавок, влияющих на процессы твердения каустического доломита, обращают на себя внимание кремнийсодержащие и фосфорсодержащие материалы. Действие их основывается на связывании легкорастворимых продуктов твердения в водонерастворимые формы.

Этот недостаток магнезиальных вяжущих устраняется введением в их состав активных гидравлических добавок. Следует отметить, что среди большого количества гидравлических добавок, влияющих на свойства магнезиальных композиций, обращают на себя внимание кремнеземсодержащие материалы.

Присутствие аморфного кремнезема способствует увеличению скорости гидратации оксида магния.

Скорость образования гидросиликатов при комнатной температуре в значительной степени зависит от дисперсности SiO_2 . Установлено, что если кварцевые частицы имеют размеры меньше 20–30 мк, то они довольно быстро взаимодействуют с гидроксидом магния, образуя гидросиликаты. Это, в частности, обусловлено тем, что скорость образования гидросиликатов при комнатной температуре увеличивается с повышением концентрации силановых групп ($-\text{Si}-\text{OH}$), которая в свою очередь связана с дисперсностью кварцевого порошка. При помоле кварца происходит частичное разрушение связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ с образованием связи $-\text{O}-\text{Si}-$, которая с влагой воздуха легко образует на поверхности зерен кварца силановые связи $-\text{Si}-\text{OH}$.

Гидросиликаты магния образуются первоначально в виде гелевидных пленок, которые значительно устойчивее пленок $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Эти выводы были получены путем измерения электропроводности жидкой фазы.

Практическое значение имеет введение в вышеуказанную систему активной мелкодисперсной модификации Al_2O_3 .

Было установлено, что данная система обладает вяжущими свойствами, т.е. со временем затвердевает. Сложность изучения такой системы обусловлена химическим взаимодействием между компонентами, сопровождающимся образованием гелевидной и субмикроструктурной фаз, характеризующихся малой скоростью перекристаллизации при комнатной температуре. Поэтому выявление фазового и минералогического состава 4-компонентной системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ в значительной степени носит предположительный характер.

Комплексным физико-химическим анализом установлено, что в системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ образуются кристаллический гидроксид магния, а также рентгеноаморфные образования гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроалюмосиликатов магния, кристаллизация которых при комнатной температуре происходит медленно.

Минералогический состав представлен в основном соединениями, близкими к серпентинам, гидроалюмосиликатам типа природного полигорскита.

Наличие аморфной фазы, а также присутствие труднорастворимых соединений способствует водостойкости вяжущих магнезиальных композиций.

Изучение кинетики структурообразования в системе $\text{Mg}(\text{OH})_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ показало образование коллоидных систем. По истечении времени появляются признаки кристаллизационного структурообразования. Переход к жесткой кристаллической структуре вызывает развитие внутренних напряжений после формирования единого каркаса и термодинамической неустойчивости контактов срастания.

Исследования фазового и минералогического состава системы позволяют предположить, что при взаимодействии компонентов идет образование многочисленных соединений типа гидросиликатов и гидроалюминатов магния. Эти соединения характери-

зуются малой растворимостью в воде, что придает системе водостойкость, а это особенно важно для технологии производства композиционных строительных материалов на основе магнезиальных вяжущих, которые являются перспективным строительным материалом.

При изготовлении изделий на основе таких сложных композиционных магнезиальных вяжущих необходимо учитывать влияние агрессивных сред на данный материал. Как известно, под действием агрессивных сред идут коррозионные процессы. Анализ большого экспериментального материала и результатов исследований сооружений, подвергшихся действию различных агрессивных сред, позволил В.М. Москвину [4] выделить три основных вида коррозии цемента и бетона.

К первому виду могут быть отнесены все процессы коррозии, которые возникают при действии жидких сред (водных растворов), способных растворять компоненты цементного камня. Составные части цементного камня растворяются и выносятся из структуры цемента или 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 легко растворимы и 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. Такие процессы возникают при действии на цемент растворов кислот и некоторых солей.

Третий вид коррозии включает процессы, при развитии которых в порах бетона происходят накопление и кристаллизация малорастворимых продуктов реакции с увеличением объема твердой фазы. Также может идти образование веществ, способных при фазовых переходах полимеризоваться и при этом увеличивать объем твердой фазы в порах цементного камня. Кристаллизация и другие вторичные процессы создают внутренние напряжения, которые могут привести к повреждению структуры. К этому виду коррозии относится коррозия под действием сульфатов.

В естественных условиях редко встречается коррозия только одного вида, но всегда можно выделить преобладающее действие какого-либо вида.

Все эти виды коррозии, по-видимому, характерны и для изделий на основе композиционных систем состава $Mg(OH)_2-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.

На основе этих теоретических выводов **целью работы** явилось изучение влияния агрессивных сред на данную систему.

В лабораторных условиях трудно моделировать среды, близкие к грунтовым водам. Для моделирования среды, близкой к грунтовым водам, проводили исследование на упрощенной модели, включающей ионы Na^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Mg^{2+} .

Необходимо было подобрать составы сульфатно-гидрокарбонатных агрессивных сред, сходных с составом природных вод. Для приготовления растворов использовали сульфат натрия, сульфат магния, карбонат калия, хлорид натрия, гидрокарбонат натрия марок ЧДА. Концентрации растворов сульфата (в пересчете на ион SO_4^{2-}) 1500 мг/л, 12000 мг/л, 20000 мг/л приняты из соображений ускоренного получения исследуемых зависимостей. Концентрации растворов по иону HCO_3^- 85,4 мг/л, 170,8 мг/л, 341,6 мг/л, 512,4 мг/л (или 1,4 мг-экв/л; 2,8 мг-экв/л; 5,6 мг-экв/л; 8,4 мг-экв/л) приняты как наиболее характерные для грунтовых вод на территории Беларуси и стран СНГ. Для быстрого получения данных о коррозионной стойкости в сульфатах цементного камня существуют различные ускоренные методы, такие как фильтрация

раствора через образец, испытание измелѣченного камня, испытание фильтрационного бетона, измерение кинетики тепловыделения, определение скорости гидратации цементов и количества химически связываемого SO_3 . Эти же методы можно применить для изучения сульфатной коррозии в системе $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$. В работе использовали кинетический метод, который основан на данных о поглощении ионов SO_4^{2-} исследуемыми образцами из сульфатного раствора. Кинетический метод в короткий срок позволил получить данные о химических процессах, происходящих в изучаемой системе в присутствии SO_4^{2-} , HCO_3^- . Накопление в образцах новообразований, содержащих SO_4^{2-} , HCO_3^- , определяли химическим анализом твѣрдой фазы. Продукты новообразований исследовали рентгенофазовым анализом. Таким образом, располагая данными об интенсивности коррозионных процессов по кинетике связывания SO_4^{2-} и HCO_3^- , можно составить представление и о кинетике коррозионных процессов.

Процессы, происходящие при действии солевых систем на композиционный магнезиальный цемент, представляют одновременно структурообразующие и деструктивные явления, т.е. разрушительному явлению может предшествовать период колюматаций пор. Отсюда следует, что состав новообразований и стабильность соединений зависят от состава агрессивного раствора.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что алюмосиликатная система магния $\text{MgO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ разрушается под действием сульфатной и гидрокарбонатной среды. В первую очередь разрушения связаны с вымыванием растворимых компонентов, прежде всего сульфата магния, сульфата алюминия и в некоторой степени гидроксида магния.

Растворимость гидроксида магния в растворах сульфата натрия с повышением концентрации сульфат-иона увеличивается. Это связано с тем, что идет интенсивно коррозия третьего вида. Происходит нарушение структуры поверхностного слоя образцов и увеличение скорости диффузии гидроксида магния из более глубоких слоев к поверхности взаимодействия с агрессивным раствором. Жидкая фаза в данной системе представляет собой раствор гидроксида магния концентрации, близкой к концентрации насыщенного раствора, и содержит незначительные количества кремнезема и глинозема. Гидросиликаты магния могут устойчиво существовать в твердой фазе в равновесии с жидкой средой, если концентрация $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе выше определенного количества, называемого предельной концентрацией. Рентгенофазовыми исследованиями установлено, что под действием сульфат-ионов в системе $\text{MgO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ образуются кристаллы высокосульфатной формы гидросульфоалюмината магния, которые являются довольно стабильными и положительно влияют на устойчивость данной системы в агрессивных средах. Воды, содержащие гидрокарбонат-ионы, также влияют на устойчивость системы $\text{MgO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$.

В грунтовых водах угольная кислота может содержаться в виде CO_2 , растворенного в воде, в виде ионов HCO_3^- и в виде карбонат-ионов CO_3^{2-} .

Соотношение между отдельными формами зависит от концентрации ионов H^+ . Угольная кислота в недиссоциированном виде практически отсутствует при pH больше 8,4, а при pH меньше 6,5 она является основной формой. Гидрокарбонат-ионы практически отсутствуют при pH меньше 4 и представляют собой основную форму при pH больше 6,5. Карбонат-ионы полностью отсутствуют при pH до 8,5 и являются основной формой при pH больше 10,5 [5].

Агрессивность воды проявляется, если исследуемая вода не находится в равновесии с карбонатом магния, который образовался на поверхности цементного камня за счет естественной карбонизации. Система стремится перейти в равновесное состояние, растворив определенное количество карбоната кальция и затратив для этого часть свободной угольной кислоты.

Установлено, что в растворах гидрокарбоната натрия с концентрацией по гидрокарбонат-иону от 0,7 до 5,6 мг-экв/л растворимость MgO уменьшается по сравнению с чистой водой при различном суммарном содержании оксида магния в системе. Дальнейшее увеличение концентрации карбонат-иона до 11,2 мг-экв/л не оказывает существенного влияния на растворимость MgO .

Рентгенофазовый анализ подтверждает данные, полученные кинетическим методом.

Так как естественные агрессивные среды обычно содержат одновременно и сульфат-, и карбонат-ионы, то практический интерес представляет изучение совместного действия ионов на изучаемую систему.

В сульфатно-гидрокарбонатных растворах влияние концентрации иона HCO_3^- на интенсивность процесса растворения гидроксида магния проявляется несколько иначе, чем в чистых гидрокарбонатных средах.

Анализ экспериментальных данных показал, что концентрация гидрокарбонат-ионов 0,7 мг-экв/л снижает растворимость MgO по сравнению с растворимостью в чистом сульфатном растворе. Увеличение концентрации гидрокарбонат-ионов в два раза практически не влияет на результаты исследований. При концентрации HCO_3^- 5,6–8,4 мг-экв/л растворимость оксида магния остается почти такой же, как в чистой воде. Дальнейшее увеличение концентрации гидрокарбонат-ионов приводит к резкому увеличению растворимости оксида магния, а значит, и к деструкции данного композиционного материала.

Полученные результаты позволяют сделать выводы:

1. При твердении доломитового цемента с добавкой дисперсного SiO_2 образуются гидросиликаты магния типа серпентина $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и сепиолита $8MgO \cdot 12SiO_2 \cdot nH_2O$.

2. Затвердевший модифицированный цемент на основе доломита обладает повышенной прочностью и водостойкостью при содержании SiO_2 10-20%.

3. Кинетика вымывания гидроксида магния существенным образом зависит от содержания в природных водах гидрокарбонат-ионов. Даже при значительных концентрациях сульфат ионов гидрокарбонат-ионы уменьшают растворимость оксида магния. Но при концентрации гидрокарбонат-ионов более 11,2 мг-экв/л сульфатная коррозия идет очень интенсивно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М. : Наука, 1972. – 215 с.
2. Каминская, А.Ю. Новое в технологии изготовления изделий с применением магнийсодержащих вяжущих / А.Ю. Каминская. – М. : Обзор, 1988. – 341 с.
3. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М. : Наука, 1981. – 256 с.
4. 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.

N.S. Stupen. Action of Aggressive Media on the Corrosion of Magnesium Composite Binding

Dolomites are the most ancient carbonate species that is developed on the territory of Belarus. The production of magnesia cement based on caustic dolomite will allow producing ecologically safe and valuable building material. Introduction 10-20% of silica will allow raising hydraulics, atmosphere resistance and water-repellence of magnesia cement. Corrosion of magnesium compassions in sulphate, hydrocarbonate and sulphatehydrocarbonate media with various concentrations of sulphate and carbonate ions has been studied. Positive influence of hydrocarbonate ions, that speed down $Mg(OH)_2$, leaching was revealed.