

УДК 691.544:666.941.2

Н.С. Ступень*канд. техн. наук, доц., зав. каф. химии**Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина***КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЦЕМЕНТНОМ КЛИНКЕРЕ
В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ**

В статье представлены данные по изучению влияния жестких агрессивных сред с катионом магния на долговечность бетонных и железобетонных конструкций. Получены результаты по оптимальному соотношению сульфат- и гидрокарбонат-ионов, которые позволяют уменьшить агрессивное воздействие катионов магния на цементный клинкер бетонных и железобетонных конструкций.

Введение

Изучению коррозионных процессов, происходящих в бетонных и железобетонных конструкциях, посвящено много научных исследований. Но в условиях роста промышленного и жилищного строительства постоянно увеличивается потребность в получении строительных материалов, отвечающих современным требованиям. В настоящее время бетоны практически всех составов разрабатываются и производятся с современными химическими или минерально-химическими добавками, которые позволяют существенно повысить качество бетона, уменьшить сроки схватывания, сэкономить материальные и энергетические ресурсы предприятий. Но при этом зачастую теряется долговечность железобетонных конструкций.

На коррозионные процессы влияют многие факторы. Известно, что долговечность железобетонных конструкций зависит не только от процессов, происходящих в цементном камне, но и от того, насколько бетонная композиция инертна по отношению к стальной арматуре. Стальная арматура становится активной и начинает корродировать, если изменяется реакция среды. Опытные данные показывают, что стальная арматура пассивна в щелочной среде. Для надежной защиты арматуры в бетоне необходимо, чтобы щелочность среды бетона была не ниже $\text{pH} = 11,8$. При меньших значениях pH возможна коррозия арматуры в бетоне. Сталь в щелочной среде пассивна. В твердеющей бетонной смеси смещение потенциала стали в положительную сторону происходит не сразу. Значение потенциала стали зависит от влажности и от проницаемости бетона для кислорода. Начальное значение pH в бетонной смеси велико. Со временем оно изменяется вследствие химизма процессов твердения. Поэтому важен нижний диапазон значений $\text{pH} - 11,5-11,0$ при котором коррозия стали не идет [1; 2].

Понижение pH среды в бетоне наблюдается при уменьшении концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вследствие выщелачивания его проточной водой или в случае использования активных минеральных добавок. Вместе с тем в поверхностных слоях бетона может наблюдаться снижение щелочности вследствие нейтрализации гидроксида кальция кислотными жидкостями и газами (карбонизация). Активные минеральные добавки в составе портландцемента связывают гидроксид кальция, и концентрация извести в среде может снизиться настолько, что произойдет растворение гидроалюмината кальция. Гидроалюминат в этом случае будет образовываться в присутствии сульфат-ионов в жидкой фазе и его кристаллизация не вызовет разрушающих напряжений в цементном камне. Это может даже в какой-то степени способствовать уплотнению цементного камня.

Для выявления степени агрессивности воды по отношению к цементному камню необходимо, прежде всего, установить, находится ли исследуемая вода в химическом равновесии с карбонатом кальция цементного клинкера бетона. Если равновесие достигнуто, то вода неагрессивна. Если нет, то вода агрессивна, и она, стремясь достигнуть

равновесия, растворяет определенное количество карбоната кальция (переводит его в гидрокарбонат), затрачивая на это часть свободной углекислоты.

Известно, что очень мягкая вода способна воздействовать на поверхность бетона, покрытую карбонатом кальция (CaCO_3), поэтому именно это обстоятельство приводит к кажущемуся различию в растворении ею больших количеств извести по сравнению с жесткой (более минерализованной) водой. При наличии в воде гидрокарбонатов систематически происходит карбонизация бетона и, следовательно, значительное повышение его водостойкости. Соединения, растворяющие образовавшиеся карбонатные слои (затвердевшие пленки CaCO_3), будут вызывать выщелачивание – удаление из цементного камня извести. В плотном бетоне разрушение резко замедляется, так как уменьшается вынос извести из цементного камня.

В грунтовых водах обычно преобладает жесткость, обусловленная ионами кальция (до 70%), однако в отдельных случаях магниевая жесткость может достигать 50–60%. В поверхностные воды магний поступает в основном за счет процессов химического выветривания и растворения доломитов, мергелей и других минералов. Значительные количества магния могут поступать в водные объекты со сточными водами металлургических, силикатных, текстильных и других предприятий. В речных водах содержание магния обычно колеблется от нескольких единиц до десятков миллиграммов в 1 дм³.

Целью исследований является изучение влияния жесткости грунтовых вод, обусловленной солями магния, на устойчивость бетонных композиций.

Методика и объекты исследования

Для исследования процессов коррозии использовали портландцемент марки 500 с таким химическим составом: SiO_2 – 44%; Al_2O_3 – 4,87%; Fe_2O_3 – 4,89%; CaO – 64,70%; MgO – 1,67%; SO_3 – 2,25%.

Исследования проводили на образцах цементного камня ($v/c = 0,4$) – кубиках размером 2×2×2 см. После распалубки (через сутки) образцы твердели 28 суток в дистиллированной воде. Затем образцы погружали на рифленые прокладки в эксикаторы с раствором агрессивной среды определенного состава в объеме 1 литра.

Необходимо было подобрать составы сульфатно-гидрокарбонатных агрессивных сред, сходных с составом природных грунтовых вод.

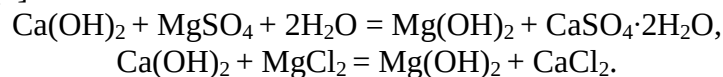
Для приготовления растворов использовали сульфаты, хлориды и гидрокарбонаты магния марок ЧДА. Концентрации растворов сульфата (в пересчете на ион SO_4^{2-}) – 1,5 г/л, 12 г/л, 20 г/л – приняты из соображений ускоренного получения исследуемых зависимостей. Концентрация растворов по иону HCO_3^- : 0,085 г/л, 0,171 г/л, 0,342 г/л, 0,512 г/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 Республики Беларусь и стран СНГ.

В исследованиях использовали кинетический метод, который основан на данных о поглощении ионов SO_4^{2-} исследуемыми образцами из сульфатного раствора [2]. Кинетические методы в короткий срок позволили получить данные о химических процессах, происходящих в изучаемой системе в присутствии катионов магния и кальция при определенных концентрациях ионов SO_4^{2-} и HCO_3^- . Накопление в образцах новообразований, содержащих сульфат- и гидрокарбонат-ионов, определяли химическим анализом твердой фазы. Продукты новообразований исследовали рентгенофазовым анализом.

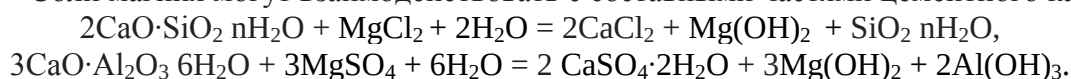
Сущность исследований сводится к определению аналитическими методами изменения концентраций ионов SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} в процессе взаимодействия раствора с минералами цемента в испытываемых образцах.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что присутствие катиона магния в реакционных средах увеличивает количество поглощенных сульфат ионов на всех сроках твердения цемента, что может привести к большим напряжениям в бетоне и в конечном итоге к его разрушению. Можно предположить, что в результате реакций обмена происходит замещение ионов Ca^{2+} в бетоне ионами Mg^{2+} из воды. Гидроксид магния имеет меньшую растворимость, чем гидроксид кальция и в порах бетона происходит образование рыхлого осадка и образование гипса [1].



Соли магния могут взаимодействовать с составными частями цементного камня:



Цементный камень превращается в рыхлую массу в результате магниальной коррозии.

Экспериментальные данные по поглощению сульфат ионов цементным клинкером в жесткой воде с катионом магния при различном соотношении сульфат и гидрокарбонат ионов представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. – Количество поглощенных сульфат ионов образцами цементного камня в растворах солей магния с различным содержанием хлорид и сульфат ионов

Продолжительность исследований, сут.	Количество поглощенного иона в реакционном слое в зависимости от соотношения концентрации ионов $\text{SO}_4^{2-} / \text{HCO}_3^-$ (концентрация SO_4^{2-} 1,5 г/л), % от массы цемента			
	1/1	2/1	3/1	4/1
30	0,61	0,91	3,44	3,90
60	0,82	0,92	3,48	4,08
90	0,88	1,37	5,40	6,05
120	1,35	1,85	8,59	9,87

Таблица 2. – Количество поглощенных сульфат ионов образцами цементного камня в растворах солей магния с различным содержанием хлорид и сульфат ионов

Продолжительность исследований, сут.	Количество поглощенного иона в реакционном слое в зависимости от соотношения концентрации ионов $\text{SO}_4^{2-} / \text{HCO}_3^-$ (концентрация SO_4^{2-} 12 г/л), % от массы цемента				
	1/0	1/1	2/1	3/1	4/1
30	6,50	0,78	1,36	5,76	8,66
60	6,78	1,35	1,48	5,98	8,99
90	7,09	1,41	1,98	7,74	10,78
120	9,67	2,22	3,45	8,91	12,48

Карбонатная (временная) жесткость грунтовых вод полезна для стойкости бетона. Гидрокарбонаты кальция и магния могут реагировать с гидроксидом кальция цементного клинкера и образовывать труднорастворимые карбонаты [1]. Чем меньше карбонатная жесткость, тем выше способность воды растворять компоненты цементного клинкера.

Карбонизированный слой, образовавшийся на цементном камне, малорастворим и значительно замедляет диффузию гидроксида кальция в окружающую водную среду (выщелачивание); проницаемость снижается вплоть до полного прекращения фильтрации воды. Поэтому карбонизация приводит к значительному повышению стойкости бетона. Очень мягкая вода является агрессивной по отношению к бетонным смесям.

Ранее были получены данные о том, что временная (гидрокарбонатная) жесткость грунтовых вод, обусловленная наличием в воде гидрокарбонатов кальция, уменьшает выщелачивание гидроксида кальция, а также скорость и степень сульфатной коррозии в цементном клинкере. Жесткость грунтовых вод, обусловленная солями магния, вызывает магниальную и усиливает сульфатную коррозию в бетонных композициях [3].

Анализ экспериментальных данных показал, что, агрессивность ионов магния в жесткой грунтовой воде снижается в присутствии гидрокарбонат-ионов, если концентрация сульфат-иона находится в пределах от 1,5 до 12 г/л, и концентрация гидрокарбонат-ионов должна быть строго определенной. Это связано с тем, что в сульфатно-гидрокарбонатных растворах с концентрацией HCO_3^- от 1,4 до 1,8 мг-экв/л уменьшается растворение гидроксида кальция из образцов. Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворах с концентрацией гидрокарбонат иона 1,4 мг-экв/л заметно понижается по сравнению с таковой в чисто сульфатной среде. При повышении концентрации сульфат-ионов с 1,4 до 5,6 мг-экв/л интенсивность процесса выщелачивания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ уменьшается, но в меньшей степени. В сульфатно-гидрокарбонатных растворах в присутствии катиона Mg^{2+} выщелачивание гидроксида кальция из исследуемых образцов уменьшается по сравнению с таковым в сульфатных средах при соотношении $\text{SO}_4^{2-} / \text{HCO}_3^- = 1/1$ и $2/1$.

Таким образом, присутствие гидрокарбонат ионов снижает коррозию цементного камня при наличии в агрессивной среде катиона магния с концентрацией, не превышающей 12 г/л. При дальнейшем увеличении содержания катионов магния в жесткой воде гидрокарбонат-ионы не влияют на выщелачивание гидроксида кальция в цементном клинкере, и коррозионные процессы еще усиливаются развитием магниальной коррозии.

Выводы

1. Катион магния в жесткой агрессивной среде способствует коррозионным процессам в цементном клинкере, что ведет к разрушению железобетонных конструкций.
2. Степень агрессивности катионов магния снижается при соотношении $\text{SO}_4^{2-} / \text{HCO}_3^- = 1/1$ и $2/1$ при концентрации сульфат-ионов от 1,5 до 12 г/л.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Ступень, Н. С. Исследование агрессивных сред, вызывающих коррозию бетонных и железобетонных конструкций / Н. С. Ступень // Природнае асяроддзе Палесся: асаблівасці і перспектывы развіцця : зб. навук. пр. : у 2 т. / рэдкал.: М. В. Міхальчук (адк. рэд.). – Брест, 2010. – Т. 1. – С. 105–109.
3. Ступень, Н. С. Влияние жесткости грунтовых вод на устойчивость бетонных композиций / Н. С. Ступень // Природнае асяроддзе Палесся: асаблівасці і перспектывы развіцця : зб. навук. пр. / Палескі аграрна-экалагічны інстытут НАН Беларусі ; рэдкал. М. В. Міхальчук (гал. рэд.) [і інш.]. – Брэст, 2014. – Вып. 7. – С. 268–270.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 22.09.2016

Stupen N.S. Corrosion Processes in Cement Clinker in Aggressive Environments

The article presents data on the impact of rigid corrosive environments with the cation of magnesium on the durability of concrete and reinforced concrete structures. The obtained results on the optimal ratio of sulfate and bicarbonate ions that can reduce the aggressive influence of magnesium cations on cement clinker concrete and reinforced concrete structures.