

УДК 691.544: 666.941.2

Н.С. Ступень, М.В. Лукашевич

ПРОЦЕССЫ КОРРОЗИИ В ЦЕМЕНТНОМ КАМНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНОЙ АГРЕССИВНОЙ СРЕДЫ

Изучено совместное влияние сульфат и хлорид-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 $\text{SO}_4^{2-}:\text{Cl}^- = 1:1$ степень выщелачивания гидроксида кальция в системе уменьшается. Уменьшение степени выщелачивания способствует уменьшению скорости коррозионных процессов в данной системе.

Цементный камень – наиболее уязвимый к воздействиям внешней среды компонент бетона. Как известно, 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; 2]. Под действием различных агрессивных сред в цементном камне начинаются деструкционные процессы, т. е. процессы коррозии.

Наиболее распространёнными грунтовыми водами на территории стран СНГ являются сульфатные воды. Поэтому изучению процессов коррозии бетонов в сульфатных средах посвящено большое количество экспериментальных исследований. Экспериментально установлено, что при действии на цементный камень растворов сульфатов в результате сложных физико-химических процессов изменяется фазовый состав цементного камня. Установлены условия стабильного существования различных форм гидросульфатоалюмината кальция при взаимодействии сульфатов с минералами цементного камня. Вначале во всех случаях образуются кристаллы высокосульфатной формы гидросульфатоалюмината кальция, которые затем при определённых условиях (низкой концентрации гипса и $\text{Ca}(\text{OH})_2$) могут перейти в низкосульфатную форму [3; 4; 5].

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. 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 [5].

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 содержания одного из компонентов, образующих гидросульфоалюминат кальция (CaO , Al_2O_3 , SO_3), исключает необходимое пресыщение жидкой фазы по этому компоненту. Экспериментально установлено, что практически заметное количество гидросульфоалюмината кальция начинает образовываться при концентрации SO_4^{2-} в растворе 0,25 г/л и выше, при концентрации 0,5 г/л образуется уже значительное количество гидросульфоалюмината кальция. Когда концентрация SO_4^{2-} в насыщенном растворе гипса превышает 1 г/л, что соответствует насыщенному раствору гипса, образуется максимальное количество гидросульфоалюмината кальция [3]. Сторонники гипотезы перекристаллизации [6] 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. Гидросульфоалюминат кальция со временем может разрушаться с образованием таумазита.

Теоретические предпосылки и экспериментальные данные показывают, что на стойкость бетона в сульфатных средах должны влиять другие компоненты, содержащиеся в растворе, в частности Cl^- -ионы. Хлориды являются распространенным компонентом поверхностных и грунтовых вод, поэтому при исследовании влияния сульфат-ионов на процессы коррозии в цементе необходимо учитывать совместное влияние сульфат- и хлорид-ионов.

Хлорид-ионы сами по себе инертны по отношению к цементному клинкеру, так как не образуют труднорастворимых соединений с кальцием – главным элементом минералов цементного камня. В основном их агрессивность связывают только с коррозией стальной арматуры в железобетонных конструкциях. Но можно предположить, что хлорид-ионы могут влиять на течение процессов сульфатной коррозии, их интенсивность и скорость протекания. Поэтому целью наших исследований явилось изучение влияния сульфатно-хлоридной агрессивной среды на цементный камень.

Материалы и методы

Для исследований использовали портландцемент марки 500, следующих химических составов:

Образцы M1
 SiO_2 – 21,44;
 Al_2O_3 – 4,87;
 Fe_2O_3 – 4,89;
 CaO – 64,00;
 MgO – 1,67;

Образцы M2
 SiO_2 – 20,14;
 Al_2O_3 – 6,68;
 Fe_2O_3 – 5,85;
 CaO – 61,20;
 MgO – 3,88;

SO₃ –2,95;

SO₃ –2,25.

Минералогический состав цементного клинкера следующий (в %):

Образцы М1:

C₃S – 63–алит–3CaO·SiO₂–трёхкальциевый силикат;

C₂S – 17–белит–2CaO·SiO₂–двухкальциевый силикат;

C₃A – 3–целит–3 CaO·Al₂O₃–трёхкальциевый алюминат;

C₄AF – 17–целит–4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃–четырёхкальциевый алюмоферрит.

Образцы М2:

C₃S – 48–алит–3CaO·SiO₂–трёхкальциевый силикат;

C₂S – 29–белит–2CaO·SiO₂–двухкальциевый силикат;

C₃A – 3–целит–3 CaO·Al₂O₃–трёхкальциевый алюминат;

C₄AF – 17–целит–4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃–четырёхкальциевый алюмоферрит.

Исследования проводили на образцах цементного камня (в/ц = 0,4) – кубиках 2×2×2 см. Размеры образцов приняты из соображений возможности в короткие сроки получить исследуемые зависимости. После распалубки (через сутки) образцы твердели 28 суток в дистиллированной воде. Исследования проводили после 1 года воздушного твердения образцов.

Для приготовления растворов использовали сульфат натрия, хлорид натрия марок ЧДА. Концентрации растворов сульфата натрия (в пересчёте на ион SO₄²⁻) – 1,5 г/л, 3 г/л, 12 мг/л приняты из соображений ускоренного получения исследуемых зависимостей.

Сущность исследований сводится к определению аналитическими методами изменения концентраций ионов SO₄²⁻, Cl⁻, Ca²⁺ и pH в процессе взаимодействия раствора с минералами цемента в испытуемых образцах.

Количественное определение водорастворимых ионов кальция проводили методом комплексометрического титрования с трилоном Б в присутствии индикатора мурексида. Количественное определение сульфат-ионов проводили гравиметрическим методом.

Результаты исследований

Испытания, проведенные в лабораторных условиях с образцами, дали интересные результаты, что позволило анализировать химизм процессов выщелачивания Ca(OH)₂ и оценить устойчивость компонентов цементного камня к совместному воздействию сульфат- и хлорид-ионов.

При погружении образцов в водный раствор, содержащий в растворённом состоянии агрессивные по отношению к цементному материалу соединения, важную роль играют параметры проницаемости материала и гидравлические условия. В случае всестороннего омывания бетонной поверхности процесс выщелачивания будет зависеть только от количества воды. По мере увеличения концентрации ионов, агрессивных по отношению к цементному материалу, резко увеличиваются процессы самоуплотнения бетона, фильтрация резко замедляется и количество растворяемой извести снижается. Если при концентрации SO₄²⁻ и Cl⁻ ионов 1,5 г/л и 3 г/л ещё идёт в небольшой степени выщелачивание, то уже при концентрации 5 г/л и выше процесс практически не наблюдается. В нашем случае можно сказать, что в целом такая жидкая водная агрессивная среда не вызывает коррозии I вида.

Интенсивность растворения CaO (виде Ca(OH)₂) из цементного материала определяется как составом, так и условиями выщелачивания, и в первую очередь –

степенью доступности внутренней поверхности цементного материала для воды. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Количество водорастворимых ионов кальция в агрессивной среде

Проба с соотношением ионов $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^-$ в растворе	Средний объем трилона Б, пошедшего на титрование, мл	Масса ионов Ca^{2+} в навеске, г	Масса CaO в навеске, г	% -ное содержание ионов Ca^{2+}	
				в навеске	в цементе
1	2	3	4	5	6
(1,5 г/л) Ч. SO_4^{2-}	0,43	0,022	0,030	2,15	7,52
1:1	0,18	0,009	0,013	0,91	3,20
1:2	0,10	0,005	0,007	0,50	1,75
2:1	0,30	0,015	0,021	1,50	5,25
(3 г/л) Ч. SO_4^{2-}	0,20	0,010	0,014	1,00	3,50

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
1:1	0,15	0,008	0,011	0,75	2,62
1:2	0,22	0,011	0,015	1,10	3,85
2:1	0,17	0,008	0,012	0,85	2,97
(5 г/л) Ч. SO_4^{2-}	0,15	0,008	0,011	0,75	2,62
1:1	0,12	0,006	0,008	0,60	2,10
1:2	0,20	0,010	0,014	1,00	3,50
2:1	0,10	0,005	0,007	0,50	1,75

С увеличением концентрации сульфат-ионов в агрессивной среде действуют два противоположных процесса. С одной стороны, с ростом концентрации сульфата в агрессивной среде возрастает кристаллизация $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 присутствии 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 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 [4].

Анализ экспериментальных данных показал, что совместное влияние сульфат- и хлорид-ионов при определённых концентрациях сульфат-ионов уменьшает степень выщелачивания гидроксида кальция. Особенно это заметно при соотношении концентраций $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl} = 1:1$ и $1:2$ при небольших концентрациях сульфат-ионов (1,5 г/л, 3 г/л). Результаты этих исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Количество растворённого CaO в зависимости от концентрации ионов SO_4^{2-} и Cl в жидкой агрессивной среде

Содержание CaO в цементе	Количество растворённого 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
Серия М1 64%	16,40	6,99	3,83	11,48	7,66	5,74	6,42	6,51	5,74	4,59	7,66	8,83

Результаты количественного определения водорастворимых сульфат-ионов представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Содержание водорастворимого SO_3 в цементе (серия М1) в зависимости от концентрации ионов SO_4^{2-} и Cl в жидкой агрессивной среде

Проба с соотношением ионов $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}$ в растворе	Масса навески, г	Масса осадка BaSO_4 в пробе, г	Масса SO_4^{2-} ионов в осадке, г	%-ное содержание водораств. SO_4^{2-} ионов в навеске	%-ное содержание водораств. SO_4^{2-} ионов в цементе	%-ное содержание водораств. SO_3 в цементе
Серия М1 (1,5 г/л)						
Ч. SO_4^{2-}	1	0,006	0,0024	0,24	0,84	0,700
1:1	1	0,010	0,0043	0,43	1,51	1,250
1:2	1	0,005	0,0022	0,22	0,77	0,650

2:1	1	0,006	0,0027	0,27	0,94	0,780
Серия М1 (3 г/л)						
Ч. SO_4^{2-}	1	0,006	0,0026	0,26	0,91	0,760
1:1	1	0,016	0,0065	0,65	2,28	0,520
1:2	1	0,008	0,0034	0,34	1,19	0,990
2:1	1	0,008	0,0033	0,33	1,16	0,960
Серия М1 (5 г/л)						
Ч. SO_4^{2-}	1	0,007	0,0029	0,29	1,02	0,864
1:1	1	0,023	0,0094	0,94	3,27	2,725
1:2	1	0,009	0,0035	0,35	1,22	1,032
2:1	1	0,008	0,0034	0,34	1,19	0,984
Контроль	1	0,042	0,0175	1,75	6,13	1,458

Таблица 4 – Содержание водорастворимого SO_3 в цементе (серия М2) в зависимости от концентрации ионов SO_4^{2-} и Cl^- в жидкой агрессивной среде

Проба с соотношением ионов $SO_4^{2-} : Cl^-$ в растворе	Масса навески, г	Масса осадка $BaSO_4$ в пробе, г	Масса SO_4^{2-} ионов в осадке, г	%-ное содержание водораств. SO_4^{2-} ионов в навеске	%-ное содержание водораств. SO_4^{2-} ионов в цементе	%-ное содержание водораств. SO_3 в цементе
1	2	3	4	5	6	7
Серия М2 (12 г/л)						
Ч. SO_4^{2-}	1	0,0225	0,0093	0,93	3,24	0,772
1:1	1	0,0524	0,0216	2,16	7,56	1,797
1:2	1	0,0334	0,0138	1,38	4,82	1,146
2:1	1	0,1061	0,0437	4,37	15,30	3,640

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7
Серия М2 (16 г/л)						
Ч. SO_4^{2-}	1	0,0442	0,0182	1,82	6,37	5,306
1:1	1	0,0526	0,0217	2,17	7,58	6,315
1:2	1	0,0705	0,0290	2,90	10,15	8,464
2:1	1	0,1083	0,0446	4,46	15,61	13,00
Серия М2 (20 г/л)						
Ч. SO_4^{2-}	1	0,0822	0,0339	3,39	11,85	2,820
1:1	1	0,0518	0,0213	2,13	7,47	1,777
1:2	1	0,0921	0,0380	3,80	13,28	3,160
2:1	1	0,1095	0,0450	4,50	15,79	3,756
Контроль	1	0,0593	0,0244	2,44	8,54	2,034

Сульфат натрия, находящийся в воде, соприкасающейся с цементным камнем, способен, с одной стороны, в значительной степени повысить растворимость составных частей цементного камня и этим ускорить развитие коррозии I вида, с другой стороны – вызвать развитие обменных реакций с замещением катиона Na^+ в сульфате на ион Ca^{2+} из цементного камня либо вызвать накопление в порах солей с последующей их кристаллизацией. Согласно полученным результатам при малых концентрациях SO_4^{2-} (1,5 – 5 г/л) идут коррозионные процессы I вида. При совместном нахождении сульфат- и хлорид-ионов в растворе повышается растворимость гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, отодвигается момент начала выпадения кристаллов гипса в осадок. Только при концентрации SO_4^{2-} 5 г/л с соотношением $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 1:1$ идет накопление в порах и капиллярах ионов SO_4^{2-} , о чем свидетельствует повышенное процентное содержание водорастворимого SO_3 в цементе (2,725) по сравнению с контролем (1,458). При более высоких концентрациях SO_4^{2-} 12, 16, 20 г/л совместное влияние сульфат- и хлорид-ионов приводит к увеличению процентного содержания водорастворимого SO_3 в цементе по сравнению с контролем. Поэтому можно полагать, что внутренняя поверхность пор заполняется ионами, присутствующими в растворе, и вызывает кристаллизацию, возможно, не только гипса, но и более сложной соли – гидросульфатоалюмината кальция.

Результаты количественного определения ионов кальция в пробе из вытяжки каждого образца представлены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5 – Количество водорастворимых ионов кальция в пробах из вытяжки каждого образца серии М1

Проба из вытяжки образца, помещенного в р-р с соотношением ионов $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^-$	Объем пробы для титрования, мл	Средний объем трилона Б, пошедшего на титрование, мл	Масса ионов Ca^{2+} в навеске, г	%-ное содержание ионов Ca^{2+} в навеске	%-ное содержание ионов Ca^{2+} в цементе	Масса CaO в навеске, г
1	2	3	4	5	6	7
(1,5 г/л) Ч. SO_4^{2-}	10	0,43	0,0215	2,15	7,52	0,030
1:1	10	0,57	0,0285	2,85	9,97	0,040

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7
1:2	10	0,97	0,0485	4,85	16,97	0,070
2:1	10	0,6	0,0300	3,00	10,50	0,042
(3 г/л) Ч. SO_4^{2-}	10	0,6	0,0300	3,00	10,50	0,042
1:1	10	0,38	0,0192	1,92	6,72	0,027
1:2	10	0,84	0,0420	4,20	14,70	0,059
2:1	10	0,50	0,0250	2,50	8,75	0,035
(5 г/л) Ч. SO_4^{2-}	10	0,73	0,0365	3,65	12,77	0,051
1:1	10	0,38	0,0192	1,92	6,70	0,027
1:2	10	0,55	0,0275	2,75	9,62	0,039

2:1	10	0,57	0,0285	2,85	9,97	0,040
-----	----	------	--------	------	------	-------

Таблица 6 – Количество водорастворимых ионов кальция в пробах из вытяжки каждого образца серии М2

Проба из вытяжки образца, помещенного в р-р с соотношением ионов $SO_4^{2-} : Cl$	Объем пробы для титрования, мл	Средний объем трилона Б, пошедшего на титрование, мл	Масса ионов Ca^{2+} в навеске, г	%-ное содержание ионов Ca^{2+} в навеске	%-ное содержание ионов Ca^{2+} в цементе	Масса СаО в навеске, г
(12 г/л) Ч. SO_4^{2-}	10	0,90	0,0450	4,50	15,75	0,063
1:1	10	0,73	0,0365	3,65	12,77	0,051
1:2	10	2,20	0,1100	11,00	38,50	0,154
2:1	10	0,62	0,0308	3,08	10,80	0,043
(16 г/л) Ч. SO_4^{2-}	10	0,72	0,0362	3,62	12,69	0,051
1:1	10	0,60	0,0300	3,00	10,50	0,042
1:2	10	0,92	0,0460	4,60	16,10	0,064
2:1	10	0,81	0,0405	4,05	14,17	0,057
(20 г/л) Ч. SO_4^{2-}	10	0,42	0,0208	2,08	7,30	0,029
1:1	10	0,58	0,0292	2,92	10,20	0,041
1:2	10	0,87	0,0434	4,34	15,17	0,061
2:1	10	1,77	0,0884	8,84	30,92	0,124

Из приведенных данных видно, что содержание водорастворимой формы ионов кальция в образцах с повышением концентрации сульфат-ионов от 1,5 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 и 5 г/л положительную роль играют хлорид-ионы при соотношении $SO_4^{2-} : Cl = 1:1$. При повышении концентрации агрессивных сульфат-ионов до 12, 16 и 20 г/л (для образцов М2) положительная роль хлорид-ионов почти не проявляется.

Результаты количественного определения общего числа сульфат-ионов представлены в таблицах 7 и 8.

Таблица 7 – Содержание SO_3 в пробах образцов серии М1 после выдерживания их в растворах с соотношением ионов $SO_4^{2-} : Cl = 1:0; 1:1; 1:2; 2:1$

Проба образца из р-ра с соотношением ионов $SO_4^{2-} : Cl$	Масса навески, г	Масса осадка $BaSO_4$ в пробе, г.	Масса SO_4^{2-} ионов в осадке, г	% -ное содержание SO_3	
				в навеске	в цементе
Серия М1 (1,5 г/л)					

Ч. SO_4^{2-}	1	0,0518	0,0213	1,778	6,22
1:1	1	0,0235	0,0097	0,81	2,82
1:2	1	0,052	0,0214	1,78	6,24
2:1	1	0,0966	0,0398	1,365	4,78
Серия М1 (3 г/л)					
Ч. SO_4^{2-}	1	0,0727	0,03	2,5	8,73
1:1	1	0,1065	0,0439	3,653	12,785
1:2	1	0,0953	0,04	3,27	11,44
2:1	1	0,0835	0,0344	2,864	10,024
Серия М1 (5 г/л)					
Ч. SO_4^{2-}	1	0,0959	0,0395	3,29	11,513
1:1	1	0,1624	0,0669	5,57	19,49
1:2	1	0,0155	0,0064	0,53	1,86
2:1	1	0,072	0,0297	2,47	8,64

Таблица 8 – Содержание SO_3 в пробах образцов серии М2 после выдерживания их в растворах с соотношением ионов $SO_4^{2-} : Cl^- = 1:0; 1:1; 1:2; 2:1$

Проба образца из ряда с соотношением ионов $SO_4^{2-} : Cl^-$	Масса навески, г	Масса осадка $BaSO_4$ в пробе, г.	Масса SO_4^{2-} ионов в осадке, г	% -ное содержание SO_3	
				в навеске	в цементе
1	2	3	4	5	6
Серия М2 (12 г/л)					
Ч. SO_4^{2-}	1	0,269	0,1109	9,23	32,30
1:1	1	0,266	0,1095	9,11	31,89
1:2	1	0,216	0,0888	7,39	25,87
2:1	1	0,214	0,0884	7,36	25,75
Серия М2 (16 г/л)					

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4	5	6
Ч. SO_4^{2-}	1	0,271	0,1117	9,30	32,56
1:1	1	0,269	0,1110	9,24	32,35
1:2	1	0,219	0,0900	7,52	26,33
2:1	1	0,246	0,1012	8,43	29,50
Серия М2 (20 г/л)					
Ч. SO_4^{2-}	1	0,172	0,0710	5,91	20,70
1:1	1	0,277	0,1143	9,51	33,30
1:2	1	0,205	0,0845	7,04	24,60
2:1	1	0,298	0,1229	10,24	35,82

Анализ экспериментальных данных показал, что общее процентное содержание SO_3 в пробах образцов серий М1 и М2 увеличивается с увеличением концентрации

SO_4^{2-} в растворах, куда эти образцы помещались. По-видимому, накопление в порах цементного камня солей с последующей их кристаллизацией из раствора приводит к развитию сульфатной коррозии. При малых концентрациях SO_4^{2-} (1,5 г/л с соотношением ионов $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 1:1$ и 5 г/л с соотношением ионов $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 1:2$) в растворах совместное влияние сульфат- и хлорид-ионов приводит к уменьшению процентного содержания SO_3 в цементе за счёт развития коррозии I вида. При больших концентрациях SO_4^{2-} такой эффект совместного влияния сульфат- и хлорид-ионов не проявляется.

Исследования, проведенные в лабораторных условиях с образцами бетона серий М1 и М2, позволили проанализировать химизм коррозионных процессов, происходящих под влиянием сульфат и хлорид-ионов, изучить их совместное влияние.

Выводы

1. Изучено совместное влияние сульфат- и хлорид-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 3 и 5 г/л и при соотношении $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 1:1$ степень выщелачивания гидроксида кальция в системе уменьшается. Уменьшение степени выщелачивания способствует уменьшению скорости коррозионных процессов в данной системе.

2. При совместном нахождении сульфат- и хлорид-ионов в растворе повышается растворимость гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Только при концентрации SO_4^{2-} 5 г/л с соотношением $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 1:1$ идет накопление в порах и капиллярах ионов SO_4^{2-} , о чём свидетельствует повышенное процентное содержание водорастворимого SO_3 в цементе (2,725) по сравнению с контролем (1,458). Это указывает на развитие сульфатной коррозии.

3. При малых концентрациях SO_4^{2-} в растворах (1,5 и 5 г/л) и при соотношении сульфат-ионов и хлорид-ионов 2:1 меньше количество накопленных Cl^- ионов по сравнению с теми же концентрациями SO_4^{2-} , но при соотношении сульфат-ионов и хлорид-ионов 1:1. Возможно, при соотношении 2:1 совместное влияние этих ионов подавляет степень накопления Cl^- ионов в цементном камне и уменьшает агрессивное действие их на минералы цементного камня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москвин, В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин [и др.]. – М. : Стройиздат, 1980. – 536 с.
2. Питьева, К.Е. Гидрохимия / К.Е. Питьева. – М. : Высш. школа, 1971. – 336 с.
3. Иванов, Ф.М. Определение влияния добавок на сульфатостойкость цементных растворов ускоренным методом / Ф.М. Иванов, Г.В. Любарская, Г.В. Чехний // Коррозионностойкие бетоны и железобетонные конструкции. – М., 1981. – С. 131–134.
4. Lukas, W. Betonzerstörung Hurch SO_3 –angriff unter Bildung / W. Lukas // Ctm. and Concr. Res. – 1975, № 5. – P. 503–517.
5. Ступень, Н.С. $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в присутствии ионов SO_4^{2-} и HCO_3^- / Н.С. Ступень, Б.С. Шевченко, Ю.В. Волинчук // Весн. Брэсцкага ун-та. – 2003. – № 2. – С. 55-61.

6. Юхневич, Р. Техника борьбы с коррозией / Р. Юхневич, В. Богданович, Е. Валашковский. – Л. : Химия, 1980. – 224 с.

N.S. Stupen, M.V. Lukashevich. The Corrosion of Cement in the Presence of Sulphate-chloride Aggressive Medium

The joined influence of sulphate- and chloride- ions on the degree of washing out of calcium hydroxide in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ has been studied. Experiments have 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 $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 1:1$. The decrease of washing out of calcium hydroxide leads to the reduction of corrosion speed in this system.