

Н.С. Ступень, Е.В. Тарасюк

КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Изучено влияние микрокремнезема на степень сульфатной коррозии цементного клинкера. Установлено уменьшение выщелачивания гидроксида кальция в композиционном цементном вяжущем с 15% микрокремнезема, что способствует уменьшению скорости сульфатной коррозии.

В настоящее время к строительным материалам предъявляются очень высокие требования. Современный строительный материал должен быть универсальным, обладать одновременно высокими конструкционными способностями и теплоизолирующими свойствами. Должен быть негорюч, долговечен, влагостоек и экологически чист. Но самое главное, строительный материал должен быть коррозионно устойчив к действию окружающей среды.

Бурное развитие промышленности, в особенности химической, в последние десятилетия вызвало существенное изменение состава внешней среды в индустриальных районах, атмосфера в которых характеризуется повышенным содержанием кислых газов, агрессивных по отношению к бетону и арматуре железобетонных конструкций. На основе развернувшейся планомерной работы по охране окружающей среды можно полагать, что дальнейшее загрязнение атмосферы будет приостановлено и концентрация реагентов, одинаково опасных для человека и различного рода строительных сооружений, будет снижена.

При строительстве предприятий, в технологическом процессе которых предусмотрено участие химически активных (агрессивных) веществ, необходимо учитывать возможность их попадания в грунты и проектировать в связи с этим защиту подземных конструкций.

Необходимая стойкость конструкций может быть достигнута только в том случае, если будет осуществлён комплекс мероприятий, предусматривающих придание её материалу и самой конструкции свойств, определяющих сохранение расчётных параметров (прочности, водонепроницаемости и др.) в течение всего срока службы сооружения.

Для оценки степени агрессивности внешних воздействий в реальных условиях большое значение имеет анализ поведения материала конструкций – бетона и железобетона – в ранее построенных сооружениях. Значительные коррозионные повреждения строительных железобетонных конструкций отмечаются на многих химических комбинатах: в цехах производства хлора, кислот, солей.

Весьма часто наблюдаются разрушения строительных конструкций, соприкасающихся с грунтами, насыщенными или периодически увлажняемыми минерализованными водами.

Коррозионные процессы в твёрдой и газообразной средах фактически начинаются и протекают только в присутствии жидкой фазы. Для бетонных и железобетонных конструкций это природные и промышленные растворы, содержащие различное количество растворённых веществ (кислот, солей, щелочей) или некоторые органические жидкости.

Атмосферные воды, выпадающие в виде осадков, содержат обычно ничтожное количество солей: хлорид-ионов, как правило, в пределах 1,5–4 мг/л, а сульфатов в расчёте на SO_3 – от 1 до 16 мг/л. Количество SO_3 может быть значительно больше в районе городов, где воздух загрязняется дымовыми газами. Кроме того, атмосферные воды

C3S– 63–алит– $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – трёхкальциевый силикат;
C2S – 17–белит– $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – двухкальциевый силикат;
C3A – 3–целит– $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ – трёхкальциевый алюминат;
C4AF – 17–целит– $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ – четырёхкальциевый 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. Исследования проводили после 1 года воздушного твердения образцов.

В качестве добавки в цемент использовали микрокремнезем. Микрокремнезем (микрокремний, микросилика, кремниевая пыль) – побочный продукт производства кремниевых и феррокремниевых сплавов, представляющих собой высокодисперсную пыль кремнезема, улавливаемую фильтрами из отходящих газов. Он образуется при восстановлении высокочистого кварца с углем. Так как микрокремнезем является отходом производства, то его физико-химические свойства, в частности, дисперсность и содержание активной формы SiO_2 во многом определяется конкретными условиями получения сплавов. По мере увеличения содержания кремния в сплаве увеличивается содержание SiO_2 в кремниевой пыли, но химический состав микрокремнезема для конкретного производства остается постоянным. Микрокремнезем, содержащий не менее 85% SiO_2 , относится к пуццолановым добавкам с высокой активностью. Микрокремнезем в странах СНГ доступен и использование его перспективно в больших количествах.

Сущность исследований сводится к определению аналитическими методами изменения концентраций ионов SO_4^{2-} , Ca^{2+} 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

Экспериментальные данные, полученные ранее, показали, что коррозионные процессы, идущие в цементном камне в сульфатных и сульфатно-гидрокарбонатных средах имеют принципиальные различия. Степень и скорость коррозии зависит от концентрации сульфат и гидрокарбонат-ионов. Наибольший эффект снижения интенсивности коррозии зафиксирован при концентрации гидрокарбонат – ионов около 6 мг-экв/л. Дальнейшее повышение концентрации гидрокарбонат-ионов незначительно влияет на изменение фазового и минералогического состава цементного камня, а также на скорость коррозии [2]. Установлено, что присутствие хлорид-ионов уменьшает агрессивность сульфатно-гидрокарбонатных ионов, что сказывается на замедлении процессов коррозии [3].

При введении микрокремнезема значительно улучшаются свойства портландцемента. Использование тонкодисперсной силики в сочетании с водоредуцирующей добавкой повышает прочность, водонепроницаемость, сульфатостойкость и другие свойства цементного клинкера. Повышение прочности цементного камня с добавкой микрокремнезема обусловлено увеличением степени гидратации цемента, как за счет создания центров кристаллизации для $\text{Ca}(\text{OH})_2$, так и за счет взаимодействия активного кремнезема с гидроксидом кальция с образованием труднорастворимого низкоосновного мелкокристаллического гидросиликата. Снижение водопроницаемости цементного камня при введении микрокремнезема является результатом уменьшения числа крупных пор. Благодаря этому, проницаемость цементного камня уменьшается, и устойчивость его к действию агрессивных сред возрастает. Введение микрокремнезема в цемент

также дает возможность получить значительный экономический эффект при получении модифицированного цементного вяжущего.

Были изучены скорость и степень сульфатной коррозии цементного клинкера в присутствии микрокремнезема (от 10 до 25% по массе).

Экспериментальные данные по выщелачиванию гидроксида кальция представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Количество водорастворимых ионов кальция в агрессивной среде без добавки микрокремнезема

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	Содержание ионов Ca^{2+} , %	
				в навеске	в цементе
(1,5г/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
(3г/л) Ч. SO_4^{2-}	0,20	0,010	0,014	1,00	3,50
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
(5г/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

Таблица 2 – Количество водорастворимых ионов кальция в агрессивной среде, содержащей 15% микрокремнезема

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	Содержание ионов Ca^{2+} , %	
				в навеске	в цементе
(1,5г/л) Ч. SO_4^{2-}	0,30	0,014	0,020	1,85	6,47
1:1	0,15	0,007	0,011	0,87	3,05
1:2	0,07	0,002	0,007	0,30	1,20
2:1	0,22	0,011	0,018	1,34	4,69

Продолжение таблицы 2

(3г/л) Ч. SO_4^{2-}	0,13	0,007	0,010	0,80	2,80
1:1	0,10	0,006	0,009	0,72	2,52
1:2	0,19	0,009	0,013	0,90	3,15
2:1	0,16	0,007	0,011	0,84	2,94
(5г/л) Ч. SO_4^{2-}	0,15	0,008	0,011	0,75	2,62
1:1	0,11	0,006	0,008	0,60	2,10
1:2	0,21	0,010	0,014	1,00	3,50
2:1	0,10	0,005	0,007	0,50	1,75

Определяющим фактором скорости коррозионных процессов в цементном камне является скорость внутренней диффузии. Но процесс взаимодействия водного раствора сульфата с минералами гидратированного цементного камня является гетерогенным, его кинетика будет зависеть и от того, в каком виде будут выделяться новообразования, в виде ли рыхлых осадков или в виде плотных пленок, создающих нарастающее сопротивление в поверхностном слое твердой фазы в порах.

Было установлено, что введение микрокремнезема в цементное вяжущее снижает количественное содержание водорастворимых ионов Ca^{2+} при концентрации сульфат ионов 1,5 и 3 г/л. Уменьшение выщелачивания приводит к стабилизации сильно-щелочной среды цементного клинкера, что является непременным условием для предотвращения коррозии стальной арматуры в железобетонных конструкциях (таблица 3).

Таблица 3 – Значения pH водных вытяжек из цементного клинкера

Концентрация раствора по иону SO_4^{2-} , г/л	Значения pH водных вытяжек из цементного клинкера	Значения pH водных вытяжек из цементного клинкера с добавкой 15% микрокремнезема
1,5	10,5	12,4
3,0	9,7	12,0
5,0	9,5	11,3
12,0	8,1	11,1

Одновременно происходит уменьшение поглощения сульфат-ионов цементным клинкером (таблицы 5; 6).

Таблица 5 – Накопление SO_3 в образцах цементного камня без кремнезема

Концентрация раствора по иону SO_4^{2-} , г/л	Кол-во поглощенных сульфат ионов в пересчете на SO_3 от массы цемента в реакционном слое в % по анализу жидкой фазы	Кол-во поглощенных сульфат ионов в пересчете на SO_3 от массы цемента в реакционном слое в % по анализу твердой фазы
1,5	1,12	0,98
3,0	2,75	1,65
5,0	4,65	3,25
12,0	7,80	5,56

Таблица 6 – Накопление SO_3 в образцах цементного камня с добавкой кремнезема 15%

Концентрация раствора по иону SO_4^{2-} , г/л	Кол-во поглощенных сульфат ионов в пересчете на SO_3 от массы цемента в реакционном слое в % по анализу жидкой фазы	Кол-во поглощенных сульфат ионов в пересчете на SO_3 от массы цемента в реакционном слое в % по анализу твердой фазы
1,5	0,35	0,58
3,0	1,76	1,0
5,0	4,5	3,2

12,0	7,70	5,45
------	------	------

Анализ экспериментальных данных показал, что уменьшение поглощенных сульфат-ионов реально заметно при концентрации сульфат-ионов в агрессивной среде 1,5 и 3,0 г/л, что в свою очередь снижает скорость сульфатной коррозии.

Выводы

1. Изучено влияние микрокремнезема на степень выщелачивания гидроксида кальция и кинетику сульфатной коррозии цементного клинкера.

2. Установлено, что наиболее эффективным является введение микрокремнезема в количестве 15% от массы цемента. Дальнейшее увеличение содержания микрокремнезема в цементе существенного влияния на кинетику сульфатной коррозии и степень выщелачивания гидроксида кальция не оказывает.

3. Снижение скорости сульфатной коррозии цементного клинкера с добавкой микрокремнезема заметно в агрессивной среде с концентрацией сульфат-ионов 1,5 г/л и 3,0 г/л. При дальнейшем увеличении концентрации сульфат-ионов положительное влияние микрокремнезема на устойчивость цементного клинкера уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Питьева, К.Е. Гидрохимия / К.Е. Питьева. – М. : Наука, 1971. – 336 с.
2. Ступень, Н.С. Исследование системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ в присутствии ионов SO_4^{2-} и HCO_3^- / Н.С. Ступень, Б.С. Шевченко, Ю.В. Волынчук // Весн. Брэсцкага ўн-та. Сер. Прыродазнаўчых навук – 2003. – № 2 (34). – С. 55–61.
3. Ступень, Н.С. Исследование совместного влияния хлорид-ионов и реакции среды на течение процессов коррозии в цементном камне стальной арматуре / Н.С. Ступень, М.В. Лукашевич // Весн. Брэсцкага ун-та. Сер. 5. – 2010 – № 2. – С. 19–25.

N.S. Stupen, G.E. Tarasyuk. Corrosion Resistance of Composite Building Materials

The joined influence of microsilica on the degree of sulfate corrosion of cement clinker is studied. The decrease of leaching of calcium hydroxide in the composite cement binder with 15% microsilica, which helps to reduce the rate of sulfate corrosion is established..

Рукапіс паступіў у рэдкалегію
13.01.2011 г.