



УДК 691.544:666.941.2

Н.С. Ступень

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ВЯЖУЩИЕ, УСТОЙЧИВЫЕ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

В статье представлены данные по изучению влияния различных агрессивных сред на устойчивость композиционных вяжущих. Представлен обзор результатов исследований по оптимальному соотношению хлорид-ионов, сульфат-ионов и ионов водорода в добавках в бетонные композиции. Даны рекомендации по контролю и устранению возможных причин коррозионных процессов в цементном клинкере портландцемента и магнезиальных вяжущих, стальной арматуре.

В настоящее время вяжущие строительные материалы (портландцемент, магнезиальные, гипсовые вяжущие) не применяются в чистом виде. В связи с ростом промышленного и жилищного строительства потребность в получении строительных материалов, отвечающих современным требованиям, с каждым годом растет. В настоящее время бетоны практически всех составов разрабатываются и производятся с химическими или минерально-химическими добавками. Современные добавки позволяют существенно повысить качество бетона, уменьшить сроки схватывания, сэкономить материальные и энергетические ресурсы предприятий. Но при этом, зачастую теряется долговечность железобетонных конструкций. Это связано, прежде всего, с коррозионными процессами, которые идут в цементном камне и стальной арматуре.

В большинстве стран огромные расходы приходится на ремонтные работы, технический уход и восстановление существующих конструкций. Большая часть этих расходов вызвана проблемами, связанными с недостаточной прочностью и недолговечностью таких сооружений. Недолговечность и преждевременное окончание срока эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций инициируют не только технические и экономические проблемы, но также оказывают негативное влияние на окружающую среду и безопасность человека.

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 $pH = 11,8$. При меньших значениях pH возможна коррозия арматуры в бетоне. Сталь в щелочной среде пассивна. Наступление пассивности характеризуется резким облагораживанием электродного потенциала металла. Так железо в активном состоянии имеет потенциал 0,40 В, а в пассивном его потенциал поднимается до 1,0 В. Пассивность обеспечивается покрытием оксидных пленок: Fe_2O_3 или Fe_3O_4 .

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 pH , при котором коррозия стали не идет – 11,5 – 11,0 [1; 2].

Понижение pH среды в бетоне наблюдается при уменьшении концентрации $Ca(OH)_2$ 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.

Одним из основных факторов, определяющим скорость и степень коррозионных процессов строительных сооружений, является химический состав грунтовых вод.

Химический состав грунтовых вод зависит от многих факторов, и в том числе от состава пород и характера почв, с которыми соприкасается вода, состава питающих вод (атмосферных, речных, морских и т.д.), близости вод к поверхности и климатических условий данного района. В гидрогеологических исследованиях предложено несколько вариантов классификации состава подземных вод в зависимости от степени их минерализации. По предложениям К.Е. Питьевой, подземные воды можно разделить на четыре группы с различной степенью минерализации. Первая группа – пресные воды со степенью минерализации < 1 г/л. Это преимущественно гидрокарбонатные кальциево-магниево-натриевые воды. Вторая группа – слабоминерализованные воды $1 - 10$ г/л. Подземные воды этой группы включают гидрокарбонатный, сульфатный и хлоридный типы по анионам и кальциевый, магниевый и натриевый тип по катионам. В третью группу входят минерализованные воды со степенью минерализации $10 - 30$ г/л. Эти воды хлоридного типа по анионам и натриевого типа по катионам. Четвёртая группа включает воды со степенью минерализации более 30 г/л, они относятся к хлоридному типу по анионам и к натриевому, кальциевому, магниевому по катионам. Предельное содержание иона HCO_3^- зависит от того, с какими катионами связан сульфат ион. Содержание ионов HCO_3^- в грунтовых водах невелико. В пресных грунтовых водах при минерализации $5 - 6$ г/л может быть до $0,5 - 0,6$ г/л ионов HCO_3^- . В минерализованных грунтовых водах можно выделить как воды со значительным количеством ионов SO_4^{2-} , так и воды с очень малым содержанием этих ионов, но с большим количеством иона Cl^- , связанного с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ . В глубинных подземных водах в большом количестве присутствует CO_2 .

Оценить степень агрессивности вод можно только с учётом всего комплекса показателей, включающих химический состав грунтовых вод, назначение сооружений, особенности их конструкций, срок службы, применяемый цемент и требования, предъявляемые к бетону.

Наиболее распространёнными грунтовыми водами на территории стран СНГ являются сульфатные воды. Поэтому изучению процессов коррозии бетонов в сульфатных средах посвящено большое количество экспериментальных исследований. Установлено, что при действии на цементный камень растворов сульфатов в результате сложных физико-химических процессов изменяется фазовый состав цементного камня [1].

Теоретические предпосылки и экспериментальные данные показывают, что на стойкость бетона в сульфатных средах должны влиять другие компоненты, содержащиеся в природной среде, в частности хлорид и гидрокарбонат ионы. Хлориды являются распространённым компонентом поверхностных и грунтовых вод, а гидрокарбонаты кальция и магния обуславливают жесткость природных вод. Поэтому при исследовании



коррозионных процессов, происходящих в цементном камне в агрессивной среде, необходимо учитывать совместное влияние сульфат, хлорид и гидрокарбонат ионов.

Цементный камень – наиболее уязвимый компонент бетона к воздействиям внешней среды. 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.

Гидросиликаты кальция могут устойчиво существовать в твердой фазе в равновесии с жидкой средой, если концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе выше определенного количества, называемого предельной концентрацией.

При концентрации гидроксида кальция в жидкой среде 1,2 г/л устойчивы все перечисленные выше минералы. При концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1,06 – 1,08 г/л высокоосновные гидросиликаты и гидроалюминаты переходят в низкоосновные гидросиликаты и гидроалюминаты. При концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,16 – 0,36 г/л гидроалюминаты подвергаются полному гидролизу с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$. При более низких концентрациях оксида кальция однокальциевый силикат распадается с образованием геля кремниевой кислоты [1].

Весьма часто наблюдаются разрушения бетонных и железобетонных конструкций, соприкасающихся с грунтами, насыщенными или периодически увлажняемыми минерализованными водами, в частности содержащими хлорид-ионы.

Хлориды являются распространенным компонентом поверхностных и грунтовых вод. 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. Однако при исследовании влияния жидких агрессивных сред на процессы изменения фазового состава цементного камня необходимо учитывать совместное влияние всех ионов.

Коррозия стальной арматуры в бетоне является основной проблемой, с которой сталкиваются исследователи сегодня при попытке поддерживать в работоспособном состоянии бетонные и железобетонные конструкции.

Существуют два основных фактора, которые вызывают коррозию арматуры в бетоне. Это карбонизация и присутствие хлорид-ионов, которые либо были составляющими бетона с самого начала, либо проникли в бетон из окружающей среды за время срока эксплуатации.

В литературе уровень пороговых значений содержания хлорид-ионов, не вызывающих коррозию стальной арматуры, обычно варьирует от 0,17 до 2 % по массе цемента [1].

Наиболее технически сложной и серьезной причиной повреждения и преждевременного разрушения железобетонных конструкций является неконтролируемое проникновение хлорид-ионов из окружающей среды.

Бетон обеспечивает высокий уровень безопасности стальной арматуры от коррозии вследствие высокой щелочности растворов, содержащихся в порах. При высокой



щелочности сталь находится в пассивированном состоянии. 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.

Однако часто на практике не соблюдаются все требования по прочности и долговечности железобетонных конструкций. Высокая концентрация хлоридов в защитном слое бетона вызывает депассивацию стальной арматуры. Хлорид-ионы атакуют пассивный слой, но, в отличие от карбонизации, не происходит общего падения pH. Хлориды действуют как катализаторы для инициации коррозии, когда возникает достаточная концентрация их на поверхности арматуры. Кроме этого, причиной повышенной концентрации хлорид-ионов в цементном камне может быть применение добавок с примесями хлорида натрия или калия.

Риск коррозии арматуры связывается с уровнями содержания хлорид-иона как в некарбонизированном, так и в карбонизированном бетоне. Использование цементов с высоким содержанием C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$) считается способствующим хорошей сопротивляемости коррозии из-за способности химически связывать хлориды при помощи образования хлороалюмината кальция, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, называемого солью Фриделя [3].

Экспериментальным путем установлено, что низкие значения pH могут усилить действие на стальную арматуру агрессивных хлорид-ионов при их концентрациях ниже критических значений, установленных в EN 206-1. При концентрации хлорид-ионов выше 0,02% от массы цемента стальная арматура пассивна при pH бетонных смесей 12,0 – 13,0. Содержание сульфат-ионов в цементных композициях с концентрацией выше 12000 г/мл вызывает сульфатную коррозию в цементном камне (идет интенсивное выщелачивание) [4].

Для более детального анализа причин коррозии необходимо учитывать совокупность факторов, влияющих на понижении пассивности стальной арматуры. При пониженном значении pH более малые концентрации агрессивных по отношению к стали ионов могут вызывать ее коррозию.

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); мета-



каолинит и активный глинозем (в добавках, содержащих обожженное глинистое вещество – глины, 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, находящемся 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.

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 гидросульфатоалюмината 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 установлены 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 гидросульфатоалюмината 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; 6].

Практический интерес также представляют исследования влияния фосфатных добавок на степень и скорость сульфатной коррозии в цементном клинкере. 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 цементном клинкере 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).

Таким образом, при небольших концентрациях сульфат-ионов (до 5 г/л) в агрессивной среде введение фосфатов при соотношении $\text{SO}_4^{2-} : \text{PO}_4^{3-} = 1:1$ и $1:2$ уменьшает количество водорастворимых ионов кальция в системе. Положительное влияние фосфатов в значительной степени проявляется в стабилизации pH на уровне 11 – 12.



В присутствии фосфатов структура цементного клинкера уплотняется за счет образования крупнокристаллических новообразований фосфата кальция.

Современный строительный материал должен быть универсальным, обладать одновременно высокими конструктивными способностями и теплоизолирующими свойствами. Должен быть негорючим, долговечным, влагостойким, экологически чистым. Строительный материал также должен обладать достаточными декоративными свойствами, должен быть получен из минерального сырья и быть конкурентоспособным в сравнении с узкопрофильными материалами-аналагами. Именно таким требованиям отвечает магнезиальный цемент. Он быстро твердеет, отличается высокой прочностью, способностью связывать органические и неорганические заполнители. Вещества органического происхождения (опилки, стружки) длительное время не корродируют в среде магнезиальных вяжущих в отличие от портландцементных и известковых композиций.

Основным сырьем для получения магнезиальных 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 магнезиального вяжущего можно путем получения его из более распространенного природного сырья. Сырьем для получения магнезиального цемента может служить природный доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ [7].

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 рек 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 магнезиального 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 полуобжиговой доломит, как и каустический магнезит, затворяют растворами солей электролитов: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 5H_2O$ и т.д.

Как известно, затворение магнезиальных 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 $Mg(OH)_2$.



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 рН среды. При низких значениях рН 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 $Mg(OH)_2$.

Выявлена техническая возможность применения в качестве заполнителей для бетонов на каустическом доломите промышленных отходов (древесная мука, золошлаковые 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 двухслойных 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 [8; 9].

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 [8]. В частности, увеличение удельной поверхности каустического доломита с 1320 до 5500 $см^2/г$ обеспечивает существенный рост прочности бетона (более чем в 2 раза) во все сроки твердения. Дальнейшее увеличение тонкости помола в пределах до 8500 $см^2/г$ 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 [8]. 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: $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$, $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 10H_2O$, $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 12H_2O$, $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$, $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 18H_2O$ [8; 9].

Но образование оксохлоридов в значительной степени понижает устойчивость таких систем, что отрицательно сказывается на качестве изделий из магниезиальных 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 устойчивость 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 долговечность. Механизм действия этих добавок как замедлителей схватывания связан, по-видимому, с осаждением и формированием фосфатно-боратных комплексов [8]. 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 кремнесодержащие и фосфорсодержащие материалы. Действие их основывается на связывании легкорастворимых соединений магния и кальция в труднорастворимые гидросиликаты и фосфаты.

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 четырехкомпонентной 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 рентгеноам-



морфные образования гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроалюмосиликатов магния, кристаллизация которых при комнатной температуре происходит медленно [10].

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

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

Изучение кинетики структурообразования в системе $Mg(OH)_2-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 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 характеризуются 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.

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

Экспериментальные данные свидетельствуют, что алюмосиликатная система магния $MgO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ 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 $Mg(OH)_2$ в жидкой фазе выше определенного количества, называемого предельной концентрацией. Рентгенофазовыми исследованиями установлено, что под действием сульфат-ионов в системе $MgO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ образуются кристаллы высокосульфатной формы гидросульфалюмината магния, которые являются довольно стабильными и положительно влияют на устойчивость данной системы в агрессивных средах. Агрессивные среды, содержащие гидрокарбонат-ионы, также влияют на устойчивость системы $MgO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$.

Агрессивность среды 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 сво-



бодной 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, поэтому 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 [11].

Таким образом, композиционные магниезиальные вяжущие, модифицированные гидравлическими добавками, позволяют получить ценный строительный материал, устойчивый в агрессивных средах. При твердении доломитового цемента с добавкой дисперсного SiO_2 образуются гидросиликаты магния типа серпентина $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и сепиолита $8\text{MgO}\cdot 12\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Образование этих минералов обеспечивает водостойкость таких композиционных вяжущих. Затвердевший модифицированный цемент на основе доломита обладает повышенной прочностью и водостойкостью при содержании SiO_2 10 – 20%. 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 [11].

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 ўніверсітэта. Сер. прыродазнаўчых 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. Сту-



пень, М.В. Лукашенко // Веснік Брэсцкага ўніверсітэта. – Сер. прыродазнаўчых навук. – 2008. – № 2. – С. 45–51.

6. Ступень, Н.С. Влияние хлорид-ионов на устойчивость фосфатных композиций в сульфатной среде / Н.С. Ступень // Прыроднае асяроддзе Палесся: асаблівасці і перспектывы развіцця : зб. навук. прац. / Рэдкал.: М.В. Міхальчук (адк. рэд.). – Брэст : Альтернатыва, 2012. – С. 264–266.

7. Ступень, Н.С. Совместное влияние фосфатных и силикатных добавок на устойчивость цементного клинкера в сульфатной среде / Н.С. Ступень // Веснік Брэсцкага ўніверсітэта. Сер. 5. Хімія. Біялогія. Навукі аб зямлі. – 2012. – № 2. – С. 5–9.

8. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М. : Наука, 1972.–215 с.

9. Каминская, А.Ю. Новое в технологии изготовления изделий с применением магнийсодержащих вяжущих / А.Ю. Каминская. – М. : Обзор, 1988. – 341 с.

10. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М. : Наука, 1981. – 256 с.

11. Ступень, Н.С. Действие агрессивных сред на коррозию магниезальных вяжущих / Н.С. Ступень // Веснік Брэсцкага ўніверсітэта. Сер. 5. Хімія. Біялогія. Навукі аб зямлі. – 2013. – № 1. – С. 5–12.

N.S. Stupen Composite Binders, Stability in Aggressive Environments

The article presents data on the effect of various aggressive environments on the stability of the composite binding. A review of research on an optimum ratio of chloride ions, sulfate ions and hydrogen ions in a concrete additive composition. The recommendations on the control and elimination of possible causes of corrosion processes in the cement clinker of Portland cement, magnesia binders, steel reinforcement.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 15.05.2013