

УДК 691.544: 666.941.2

Н.С. Ступень

СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ ФОСФАТНЫХ И СИЛИКАТНЫХ ДОБАВОК НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА В СУЛЬФАТНОЙ СРЕДЕ

Изучено совместное влияние фосфатных и силикатных добавок на степень выщелачивания гидроксида кальция в цементном клинкере в присутствии агрессивной сульфатной среды. Экспериментально установлено, что при концентрациях сульфат-ионов до 15 г/л и при соотношении $\text{SO}_4^{2-}:\text{PO}_4^{3-} = 1:1$ в присутствии активной формы силикатов до 15 % степень выщелачивания гидроксида кальция значительно снижается, что уменьшает коррозионные процессы в системе.

Введение

Как известно, наиболее распространенными грунтовыми водами на территории стран СНГ являются сульфатные воды. Сульфатная среда достаточно агрессивна по отношению к цементному клинкеру. Экспериментально установлено, что при действии на цементный камень растворов сульфатов в результате сложных физико-химических процессов изменяется фазовый состав цементного камня. Определены 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 [1, 2]. 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 , O_3), достаточно высока. Тогда гидросульфатоалюминат кальция образуется в виде отдельных игол в поровом пространстве, благодаря чему структура цементного камня не разрушается, а уплотняется [2].

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 гидросульфатоалюминат кальция (CaO , Al_2O_3 , SO_3), исключает необходимое пресыщение жидкой фазы по этому компоненту. Экспериментально установлено, что практически заметное количество гидросульфатоалюмината 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 гидросульфатоалюмината кальция. Когда концентрация SO_4^{2-} в насыщенном растворе гипса превышает 1 г/л, что соответствует насыщенному раствору гипса, образуется максимальное количество гидросульфатоалюмината кальция [3]. Сторонники гипотезы перекристаллизации [2] полагают, что сульфатная коррозия цементного камня вызывается переходом в твёрдом состоянии этtringита в моносульфат кальция, что в большей степени зависит от кон-

центрации СаО в жидкой фазе. Гидросульфогидроалюминат кальция со временем может разрушаться с образованием таумазита.

Для предотвращения высокой степени выщелачивания гидроксида кальция из цементного клинкера в цементную композицию вводят различные добавки.

Цель исследований: изучить совместное влияние фосфатных и силикатных добавок в цементный клинкер на степень выщелачивания гидроксида кальция.

Методика и объекты исследования

Для исследования процессов выщелачивания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ использовали цемент марки 500. Исследования проводили на образцах цементного камня (в/ц = 0,4) – кубиках $2 \times 2 \times 2$ см. После распалубки (через сутки) образцы твердели 28 суток в дистиллированной воде.

Для приготовления растворов агрессивной среды использовали сульфат натрия, марки ЧДА. В качестве модифицирующих добавок использовали фосфат натрия и силикат натрия. Концентрации растворов сульфата (в пересчёте на ион SO_4^{2-}) 3, 5, 10 и 15, 20 г/л приняты из соображений ускоренного получения исследуемых зависимостей.

Количественное определение водорастворимых ионов кальция проводили методом комплексометрического титрования с трилоном Б в присутствии индикатора мурексида, определение сульфат-ионов – гравиметрическим методом. В агрессивной среде образцы находились в течение 28 суток. Фазовый состав затвердевших образцов определяли рентгенофазовым анализом, минералогический состав петрографическими исследованиями шлифов.

Результаты исследований

Ранее установлено, что модифицирование цементного клинкера фосфатом натрия увеличивает устойчивость цементных и бетонных композиций к действию агрессивной сульфатной среды. При небольших концентрациях сульфат-ионов (до 5 г/л) и соотношении концентраций сульфат и фосфат ионов $\text{SO}_4^{2-} : \text{PO}_4^{3-} = 1:1$ и $1:2$ уменьшается 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 и мелкокристаллических гидрофосфатов [4].

Ранее изучено влияние микрокремнезема на степень выщелачивания гидроксида кальция и кинетику сульфатной коррозии цементного клинкера. 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. 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 [5].

Результаты совместного влияния фосфатных и силикатных добавок представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Количество ионов кальция в навеске

Проба из вытяжки образца, помещенного в раствор с соотношением ионов $\text{PO}_4^{3-} : \text{SiO}_3^{2-} = 1:1$	Масса ионов Ca^{2+} в навеске, г	Процентное содержание ионов Ca^{2+} в навеске	Процентное содержание ионов Ca^{2+} в цементе	Масса CaO в навеске, г
Содержание сульфат ионов (SO_4^{2-}): 5 г/л	0,0215	3,15	14,11	0,060
10 г/л	0,021	3,10	13,41	0,056
15 г/л	0,01	3,03	12,98	0,052
20 г/л	0,0032	1,17	5,24	0,008

Анализ экспериментальных данных показал, что введение фосфатной и силикатной добавки при соотношении содержания анионов 1:1 ведет к торможению процесса выщелачивания гидроксида кальция. Даже при концентрации сульфат-ионов в агрессивной среде 15 г/л выщелачивание остается на том же уровне. Такой вывод подтверждается данными, полученными при определении содержания ионов кальция в жидкой агрессивной среде (таблица 2).

Таблица 2 – Количество водорастворимых ионов кальция в агрессивной среде

Проба агрессивной среды с соотношением ионов $\text{PO}_4^{3-} : \text{SiO}_3^{2-} = 1:1$	Масса ионов Ca^{2+} в среде, г	Процентное содержание ионов Ca^{2+} в среде	Процентное содержание CaO в среде
Содержание сульфат ионов (SO_4^{2-}): 5 г/л	0,001	0,07	0,014
10 г/л	0,012	0,08	0,014
15 г/л	0,014	0,082	0,015
20 г/л	0,036	0,252	0,287

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 [3]. 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.

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 одного из компонентов, образующих гидросульфоалюминат кальция (CaO , Al_2O_3 , SO_3), исключает необходимое пересыщение жидкой фазы по этому компоненту.

Увеличение концентрации сульфат-ионов в агрессивной среде приводит к резкому увеличению степени выщелачивания гидроксида кальция.

Введение фосфатной и силикатной добавок одновременно позволило при большей концентрации сульфат-ионов затормозить процессы сульфатной коррозии в цементном клинкере. Увеличение концентрации сульфат-ионов до 15 г/л не приводит к резкому выщелачиванию гидроксида кальция.

Исследование фазового состава затвердевших образцов показало, что в структуре цементного клинкера с добавкой фосфата силиката и натрия присутствует крупнокристаллическая фаза ортофосфата кальция и мелкокристаллическая фаза гидрофосфата кальция, а также двойные соли фосфата и силиката 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 с показателем преломления 1,70–1,71. Более размытые зерна имеют показатель преломления 1,65–1,67. Оптические характеристики и внешний вид этих кристаллов соответствуют фосфату и гидрофосфату кальция. Смешанные силикаты и фосфаты кальция представлены аморфной массой, что в сочетании с кристаллическими образованиями делает структуру более плотной и непроницаемой для агрессивной среды. Свободный (несвязанный) оксид кальция в образцах без добавки фосфата натрия содержится в клинкерах 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.

Установлено, что гидросульфоалюминат кальция образуется в неопасной форме, если концентрация всех компонентов, образующих это соединение (CaO , Al_2O_3 , SO_3), достаточно высока. Тогда гидросульфоалюминат кальция образуется в виде отдельных игл в поровом пространстве, благодаря чему структура цементного камня не разрушается, а уплотняется.

Содержание свободного оксида кальция в образцах с добавкой фосфата натрия при соотношении концентраций ионов $\text{PO}_4^{3-} : \text{SiO}_3^{2-} = 1:2$ увеличивается примерно на 0,3%, а это влечет за собой увеличение степени выщелачивания, что в свою очередь приводит к снижению pH до 9,8. Такая слабощелочная среда является опасной для стальной арматуры в железобетонных конструкциях и может вызывать ее коррозию. Наоборот, при соотношении концентраций ионов $\text{PO}_4^{3-} : \text{SiO}_3^{2-} = 2:1$ содержание свободного оксида кальция уменьшается, что способствует стабилизации pH на высоком уровне (таблица 3).

Таблица 3 – Значения рН водных вытяжек из образцов

Проба агрессивной среды с соотношением ионов $\text{PO}_4^{3-} : \text{SiO}_3^{2-} = 1:1$	Проба агрессивной среды с соотношением ионов $\text{PO}_4^{3-} : \text{SiO}_3^{2-} = 2:1$	Проба агрессивной среды с соотношением ионов $\text{PO}_4^{3-} : \text{SiO}_3^{2-} = 1:2$
11,8	12,0	9,7

Выводы

1. При небольших концентрациях сульфат-ионов (до 5 г/л) в агрессивной среде фосфатная и силикатная добавки эффективны для уплотнения и упрочнения структуры цементного клинкера и способствуют уменьшению количества водорастворимых ионов кальция в системе.

2. При совместном введении фосфата и силиката натрия в соотношении ионов $\text{PO}_4^{3-} : \text{SiO}_3^{2-} = 1:1$ степень выщелачивания гидроксида кальция незначительна в агрессивной сульфатной среде с концентрацией сульфат-ионов до 15 г/л.

3. Совместное использование фосфатных и силикатных добавок повышает устойчивость цементного клинкера в агрессивной сульфатной среде с достаточно большой концентрацией сульфат-ионов 15 г/л.

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. 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.
3. 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. Ступень, М.В. Лукашенко // Весн. Брэсц. ун-та. Сер. прыродазн. навук. – 2008. – № 2. – С. 45–51.
4. Ступень, Н.С. Влияние фосфатов 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. Ступень // Весн. Брэсц. ун-та. Сер. прыродазн. навук. – 2011. – № 2. – С. 21–27.
5. Ступень, Н.С. Коррозионная устойчивость композиционных строительных материалов / Н.С. Ступень, Е.В. Тарасюк // Весн. Брэсц. ун-та. Сер. прыродазн. навук. – 2011. – № 1. – С. 24–29.

N.S. Stupen. The Combined Impact of Phosphate and Silicate Additives on the Sustainability of Cement Clinker in Sulfate Environment

Studied the influence of phosphate and silicate additives on the extent of leaching of calcium hydroxide in the cement clinker in the presence of aggressive sulfate environment. It is experimentally established, that in the concentrations of sulphate-ions up to 5 g/l and in the ratio of $\text{SO}_4^{2-} : \text{PO}_4^{3-} = 1:2$ in the presence of the active form of silica to 15% of the degree of leaching of calcium hydroxide is significantly reduced, which reduces the corrosion processes in the system.

Рукапіс паступіў у рэдкалегію 08.11.2012