

**ВЛИЯНИЕ ХЛОРИД-, СУЛЬФАТ- И ФОСФАТ-ИОНОВ
НА СТЕПЕНЬ СУЛЬФАТНОЙ КОРРОЗИИ
В КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ
THE INFLUENCE OF CHLORIDE, SULFATE AND PHOSPHATE IONS
ON THE DEGREE OF SULPHATE CORROSION
IN COMPOSITE BUILDING MATERIALS**

Ступень Нонна Степановна
Брест, Республика Беларусь

Ключевые слова: сульфатная коррозия, цементный клинкер, композиционные строительные материалы, сульфат, хлорид и фосфат ионы, выщелачивание гидроксида кальция.

Резюме. Изучено влияние хлорид, сульфат и фосфат 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 концентрации сульфат ионов до 5 г/л при соотношении концентраций ионов $\text{SO}_4^{2-}:\text{PO}_4^{3-}:\text{Cl}^- = 1:2:1$ степень выщелачивания гидроксида кальция в системе не приводит к коррозионным процессам в системе.

Key words: sulfate corrosion of cement clinker, a component of composite construction materials, sulphate, chloride and phosphate ions, leaching of calcium hydroxide.

Summary. Studied the influence of chloride, sulphate and phosphate ions on the degree of leaching of calcium hydroxide in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. It is experimentally established, that in the concentrations of sulphate ions up to 5 g/l and in the ratio of $\text{SO}_4^{2-}:\text{PO}_4^{3-}:\text{Cl}^- = 1:2:1$ degree of leaching of calcium hydroxide in the system does not lead to corrosion processes in the system.

Введение. Химический состав грунтовых вод оказывает существенное влияние на устойчивость бетонных и железобетонных конструкций.

Из всех анионов, находящихся в грунтовых водах, для бетонных и железобетонных конструкций самыми агрессивными являются хлорид ионы. Ранее было изучено совместное влияние сульфат и хлорид ионов, сульфат и фосфат ионов на коррозионную устойчивость цементного клинкера и стальной арматуры к коррозионным процессам [1, 2].

Целью исследований является изучение влияния хлорид-ионов на устойчивость цементного клинкера, модифицированного фосфатными добавками, в агрессивной сульфатной среде.

Методика и объекты исследования. Для исследования процессов выщелачивания Ca(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, хлорид натрия марки ЧДА. В качестве модифицирующей добавки использовали фосфат натрия. Концентрации растворов сульфата (в

пересчёте на ион SO_4^{2-}) — 5, 10 и 15 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 хлорид-ионов проводили методом Мора, 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 среде. 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 новообразований фосфата кальция и мелкокристаллических гидрофосфатов.

Присутствие хлорид ионов, в общем, увеличивает агрессивность сульфатной среды по отношению не только к цементному клинкеру, но и по отношению к стальной арматуре.

Результаты определения количества ионов кальция в навесках образцов после действия агрессивной хлоридно-сульфатной среды представлены в таблице 1.

Таблица 1

Количество ионов кальция в навеске.

Проба из вытяжки образца, помещенного в раствор с соотношением ионов $\text{PO}_4^{3-}:\text{Cl}^- = 1:1$	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	0,021	3,15	14,11	0,060
10 г/л	0,013	2,10	9,41	0,036
15 г/л	0,011	1,80	8,06	0,028
20 г/л	0,003	1,17	5,24	0,008

Анализ экспериментальных данных показал, что увеличение содержания сульфат-ионов в агрессивной среде способствует уменьшению содержания ионов кальция в навеске, что свидетельствует о увеличении степени выщелачивания гидроксида кальция. Определение содержания ионов кальция в жидкой агрессивной среде также показало, что с увеличением концентрации сульфат ионов концентрация ионов кальция в среде увеличивается (таблица 2).

Таблица 2

Количество водорастворимых ионов кальция(II) в агрессивной среде

Проба агрессивной среды с соотношением ионов $\text{PO}_4^{3-} : \text{Cl}^- = 1:1$	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	0,019	0,1	0,114
15 г/л	0,027	0,189	0,215
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 гидросульфаталюминат кальция (CaO , Al_2O_3 , SO_3), исключает необходимое пересыщение жидкой фазы по этому компоненту.

Увеличение концентрации сульфат ионов в агрессивной среде привело к резкому увеличению степени выщелачивания гидроксида кальция. Поэтому дальнейшие исследования системы проводили при соотношении фосфат и хлорид ионов 1:1, 2:1 и 1:2 при фиксированной концентрации сульфат ионов 5 г/л.

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 с 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 клинкерах в количестве, обычно не превышающем 0,75–1 %. Это свидетельствует о неполноте реакций образования силикатов кальция.

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

Таблица 3

Значения рН водных вытяжек из образцов

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

Выводы:

1. Фосфатная добавка эффективна при небольших концентрациях сульфат-ионов (до 5 г/л) в агрессивной среде для уплотнения и упрочнения структуры цементного клинкера и способствует уменьшению количества водорастворимых ионов кальция в системе.

2. Присутствие хлорид-ионов в агрессивной сульфатной среде не оказывает отрицательного влияния при соотношениях $\text{PO}_4^{3-} : \text{Cl}^- = 1:1$ и $2:1$.

3. Степень выщелачивания гидроксида кальция незначительна в агрессивной сульфатной среде с концентрацией сульфат-ионов до 5 г/л и соотношении фосфат и хлорид-ионов 1:1 и 1:2.

Список использованной литературы

1. 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. Волыничук // Веснік Брэсцкага універсітэта. Сер. прыродазн. навук. — 2003. — № 2. — С. 55–61.

2. 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 // Веснік Брэсцкага універсітэта. Сер. прыродазн. навук. — 2008. — № 2. — С. 45–51.

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.