

Влияние водных ионов CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и Cl^- на гидратацию цемента в бетоне

Турдубаева Ж.А.¹., Базиева А.М.²., Ысманов Э.М.³., Ташполотов Ы.^{3,4}.,
Садыков Э.^{3,4}.

1,4-Ошский государственный университет, 2-Баткенский государственный университет, 3-Институт природных ресурсов ЮО НАН КР)

Определено, что причиной интенсивного выщелачивания CaO , фиксируемого по увеличению содержания ионов OH^- в растворе, является действие ионов SO_4^{2-} , а ионы Cl^- и HCl_3^- пассивируют поверхностные слои бетона, за счет образования карбоната и гидрокарбоалюмината кальция, а также хлоридосодержащими гидратами. Ионы Cl^- нарушают пассивное состояние стальной арматуры в бетоне, причем, чем выше концентрация хлоридов, тем заметней их агрессивное действие.

In this article we can read the determined that the cause of intense leaching of CaO , latched on increasing the content of OH^- -ions solution, is the effect of the ions SO_4^{2-} , and Cl^- ions and NCl_3^- passivated surface beds of concrete, due to the formation of calcium carbonate and hydrocarboaluminates and chloride-containing hydrates. Cl^- -ions break the passive state of steel reinforcement in concrete, and the higher the concentration of chlorides, the greater their aggressive action.

Известно, что структура бетона образуется в результате затвердевания бетонной смеси и последующего твердения бетона. При этом определяющее влияние на ее формирование оказывают гидратация цемента, его схватывание и твердение.

В присутствии воды силикаты и алюминаты, образуют продукты гидратации, которые постепенно затвердевают и превращаются в цементный камень.

При взаимодействии составляющих цемента с водой происходит непосредственное присоединение молекул воды, а также взаимодействие минералов цемента с водой с их разложением — гидролиз.

Продукты гидратации цемента характеризуются низкой растворимостью в воде, о чем свидетельствует высокая водостойкость цементного камня. Гидратированные новообразования цемента прочно связываются с непрореагировавшим цементом, однако механизм этой связи пока не ясен. Возможно, что гидратные новообразования создают оболочку, которая растет изнутри под воздействием воды, проникающей через эту оболочку, или растворенные силикаты проникают через оболочку и осаждаются на ней в виде внешнего слоя, а также образование и осаждение коллоидного раствора во всей массе после того, как достигнуто насыщение, тогда дальнейшая гидратация продолжается внутри этой структуры.

Во всех лабораторных исследованиях гидратации цементов или составляющих из фаз, С-S-H или других гидратированных фаз, полученных другими способами, очень важно исключить присутствие атмосферного CO_2 .

Загрязнение атмосферным CO_2 оказывается гораздо более существенным для небольших лабораторных образцов, чем для используемых на практике бетонных смесей с меньшим отношением поверхности к объему[1].

Физико-химические особенности гидратообразования в цементном камне существенно связаны с его взаимодействием с внешней средой. Это зависит от устойчивости первичных образований, которые в основном представлены гидросиликатами и гидроалюминатами, а также гидроксидом кальция. Растворимость в воде, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, устойчивого при $\text{pH} > 12,45$, как минимум, на порядок выше растворимости остальных минералов цементного камня, что положительно сказывается на их стабильности. В работе [2] оценка устойчивости минералов цементного камня произведена с учетом сведений об их растворимости в зависимости от концентрации $\text{CaO}(\text{Ca}^{2+}, \text{CaOH}^+)$, SiO_2 (SiO_3^{2-} , HSiO_3^- , SiO_2 , O_5^{2-}), (Al_2O_3 ($\text{OH})_4^-$) и значение pH раствора в капиллярнопоровом пространстве цементного камня.

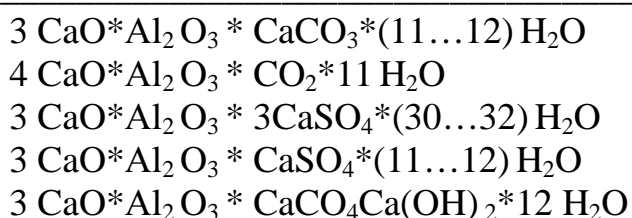
Результаты наших расчетов по уравнениям действующих масс показали следующее: низкоосновные гидросиликаты кальция ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,8..1,5$) устойчивы при $\text{pH} > 10,8$ и концентрации $\text{CaO} = 1,5..19$ ммоль/л, а высокоосновные при более высоких концентрациях CaO концентрациях $\text{SiO}_2 > 3$ ммоль/л и $\text{pH} > 12$. При концентрациях $\text{CaO} > 12$ ммоль/л $\text{Al}_2\text{O}_3 > 0,15$ ммоль/л и $\text{pH} > 12,4$ устойчивы все гидроалюминаты кальция, а при $\text{pH} < 11,6$ и концентрациях $\text{CaO} < 7$ ммоль/л и $\text{Al}_2\text{O}_3 < 3$ ммоль/л диссоциируют даже наемнее основные ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$). Стабильности высокосульфатной формы гидросульфалюмината кальция при $\text{pH} = 10,8..12,45$ незначительно зависит от концентрации ионов SO_4^{2-} и Al_2O_3 .

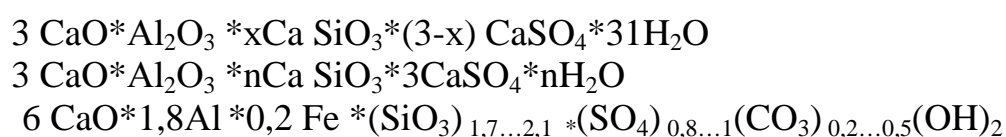
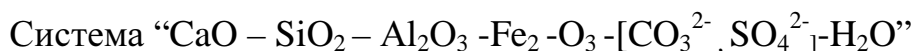
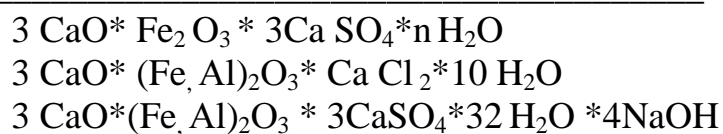
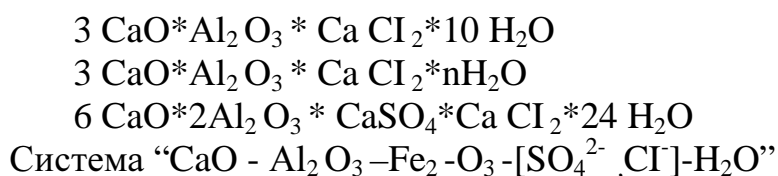
Отметим, что эти соединения обладают функциональную двойственность, как носителя созидательных и разрушительных свойств цементного камня при образовании и в период службы бетона соответственно.

В условиях, когда гидратация цемента происходит в присутствии ионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , способных нарушить физико-химическую норму цементного бетона, в его вяжущей составляющей появляются, так называемые «модифицированные гидраты», в структуру которых выходят указанные, а также ионы, присутствующие в жидкой фазе.

На основании вышеизложенных приведем обобщенные результаты, касающихся гидратов цементного камня модифицированных сульфато-карбонат и хлорид-ионами на стадии образования службы бетона в эксплуатационной среде:

Система “ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - [\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-] - \text{H}_2\text{O}$ ”





Продуктами взаимодействия цементного камня с техногенными растворами могут быть: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $k\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, наиболее часто действующими на цементный бетон являются водные растворы, содержащие сульфаты, карбонаты и хлориды.

Для получения статически обоснованных результатов и возможности анализа их влияния на свойства цементного камня нами реализован эксперимент, в котором цементно-песчаные образцы (ЦП=1:1, В:Ц=0,35), изготовленные на пяти цементах ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = 45\dots 58\%$; $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = 20\dots 36\%$; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 4\dots 10\%$; $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = 10\dots 13\%$), находились до разрушения в условиях постоянного и периодического действия водных растворов, содержащих ионы. Соотношения объема образцов к объему жидкости 1:10 при условии обновления последней по достижении значения $\text{pH} = 11\dots 11,5$. Периодичность действия растворов обеспечили попеременным увлажнением образцов при нормальной температуре (24ч.) и нагрева при 60°C (24ч.) постоянное воздействие вели при температуре $18\dots 23^\circ\text{C}$. Продолжительность воздействия среды ограничивали временем до полного разрушения каждого образца ($T_{\text{раз}}$), чему соответствовала прочность при изгибе около 0,05 МПа.

Анализ результатов этих опытов показал следующее:

Наибольшей активностью по отношению к указанным образцам характеризуются растворы, содержащие только ионы SO_4^{2-} , причем образцы на высокоалюминатных цементах разрушаются заметно быстрее, чем остальные. В сульфатсодержащих растворах, включающих более 2,5 г/л ионов Cl^- , величина $T_{\text{раз}}$ несколько раз больше, чем в сульфатсодержащих растворах и не зависит от количества $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в цементе. В растворах, содержащих ионы Cl^- до 1 г/л $T_{\text{раз}}$ продолжительнее, чем в растворах не содержащих ионы HCO_3^- , причем чем выше концентрация ионов HCO_3^- , тем больше $T_{\text{раз}}$.

При действии растворов, содержащих ионы SO_4^{2-} и Cl^- скорость снижения прочности образцов зависит от их соотношения. Низкие концентрации хлоридов (до 1 г/л) в сульфатсодержащих растворах сокращают время $T_{\text{раз}}$, причем образцы на высокоалюминатных цементах разрушаются быстрее остальных, а более высокие концентрации хлоридов способствует увеличению периода $T_{\text{раз}}$. Введение в сульфат- и хлорсодержащие растворы бикарбонат-ионов снижает степень их активности, а $T_{\text{раз}}$ увеличивается с повышением концентрации ионов HCO_3^- . При совместном действии всех трех анионов, с увеличением концентрации ионов SO_4^{2-} до 30 г/л наблюдали снижение величины $T_{\text{раз}}$, а повышение концентрации ионов HCO_3^- до 3 г/л способствует увеличению $T_{\text{раз}}$. Низкие концентрации ионов Cl^- до 1 г/л практически не изменяют значения $T_{\text{раз}}$, а высокие от 1 до 5 г/л способствуют увеличению $T_{\text{раз}}$, при условии, что концентрация ионов HCO_3^- будет выше 1 г/л.

Интенсивность взаимодействия агрессивной среды с цементным камнем определяли по изменению содержания в растворе ионов SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- и OH^- методом титрования 0,1N растворами HCl и BaCl_2 [3]. Показана общая тенденция к уменьшению в растворе концентрации ионов SO_4^{2-} и увеличение количества ионов OH^- . С повышением начальной концентрации ионов HCO_3^- и Cl^- соответственно до 3 и 5 г/л цементном камне происходит менее интенсивно. Это, по-видимому, связано с образованием CaCO_3 , а также

карбоалюминатов кальция, колюматирующих капиллярно-паровое пространство цементного камня. Так, в сульфатсодержащем растворе при начальной концентрации ионов SO_4^{2-} 30 г/л за год связалось в цементном камне 3,5 г/л, а концентрации ионов OH^- в растворе оказалось равной 6,7 г/л при введении в сульфатсодержащих раствор ионов Cl^- и HCO_3^- при их концентрациях 1 г/л и выше связалось 0,5...2,0 г/л ионов SO_4^{2-} , а количество ионов OH^- в растворе увеличилось только до 1 ...4 г/л.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных результатов свидетельствует о сложном механизме взаимодействия многокомпонентных водных растворов с цементным камнем. Основной причиной интенсивного выщелачивания CaO , фиксируемого по увеличению содержания ионов OH^- в растворе, является действие ионов SO_4^{2-} , а ионы Cl^- и HCO_3^- пассивируют поверхностные слои бетона, за счет образования карбоната и гидрокарбоалюмината кальция, а также хлоридосодержащими гидратами, наличие которых подтверждено описанными ранее результатами физико-химических определений. Присутствие в сульфатсодержащем растворе ионов Cl^- в количестве до 0,8 г/л не оказывает существенного влияния на связывания ионов SO_4^{2-} цементным камнем. При более высоких концентрациях ионов Cl^- способствующих образованию хлорсодержащих гидратов, процессы образования гипса и гидросульфалюминатов кальция замедляются.

Ионы Cl^- нарушают пассивное состояние стальной арматуры в бетоне, причем, чем выше концентрация хлоридов и более проницаем цементный бетон, тем заметней их депассивирующее действие. Ионы SO_4^{2-} и HCO_3^- частично подавляют агрессивное действие ионов Cl^- на стальную арматуру при соотношениях $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ больших единиц. Агрессивное влияние тем выше, чем больше эти отношения. Когда в растворах присутствуют все три аниона, соотношения $[\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-] / \text{Cl}^-$ должно быть как можно более высоким.

Выводы:

1. Действие водных растворов, содержащих ионы SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} (HCO_3^-), на процессы гидратообразования в цементном камне бетона инициирует его адаптационные возможности, эффективность которых связана в основном с концентрацией и соотношением указанных анионов во внешней среде.

Литература

1. Тейлор Х. Химия цемента. М: Мир, 1996, -560 с.
2. Маркина Г.К., Савенков В.В., Черняевский В.А. Устойчивости минералов цементного камня. // Известия вузов. Химия и химическая технология, 1984, №2, С. 1471-1473.
3. Крешков. А.П. Основы аналитической химии. М: Химия, 1976, -480 с.