УДК 691.544:666.941.2

**ВЛИЯНИЕ ЖЕСТКОСТИ ГРУНТОВЫХ ВОД НА УСТОЙЧИВОСТЬ**

**БЕТОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

**Н.С. Ступень**

Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина,

г. Брест, Беларусь

Изучено влияние жесткости грунтовых вод на степень и скорость сульфатной и магнезиальной коррозии цементного камня. Экспериментально установлено, что жесткая вода с повышенным содержанием катионов магния является агрессивной средой для бетонных смесей и вызывает магнезиальную и сульфатную коррозию. Наличие карбонатной жесткости повышает устойчивость строительных материалов к сульфатной коррозии.

**Введение**

 Степень агрессивности среды – понятие относительное по отношению к бетону. Среда может быть агрессивной по отношению к бетону на портландцементе и неагрессивной по отношению к бетону такого же состава на глиноземистом или шлакопортландцементе, степень агрессивности будет различна к бетонам разной плотности. Для выявления степени агрессивности воды по отношению к цементному камню, необходимо, прежде всего, установить находится ли исследуемая вода в химическом равновесии с карбонатом кальция цементного клинкера бетона. Если равновесие достигнуто, то вода неагрессивна. Если нет, то вода агрессивна и она, стремясь достигнуть равновесия, растворяет определенное количество карбоната кальция (переводя его в гидрокарбонат), затрачивая на это часть свободной углекислоты.

 При наличии в грунтовых водах растворенных солей коррозия цементного клинкера может происходить под действием, как катионов металла, так и кислотных остатков. Поскольку жидкая фаза затвердевшего бетона содержит в основном ионы Са2+ и ОН–, характер действия катионов соли будет определяться их способностью взаимодействовать с анионами ОН–, а характер действия анионов соли – их способностью взаимодействовать с катионами Са2+. Коррозионный эффект будет также зависеть от свойств, образующихся при этом продуктов (растворимые, нерастворимые, кристаллизующиеся с увеличением в объеме).

 Различают следующие типы агрессивности грунтовых вод: общекислотная (водородный показатель воды меньше 6); выщелачивающая (вода содержит более 0,4–1,5 мг-экв гидрокарбонат-ионов); магнезиальная (вода содержит свыше 750 мг/л ионов магния); углекислотная (вода содержит свыше 3–4 мг/л углекислоты) [1].

 Одним из показателей агрессивности пресных вод является жесткость, которая определяется наличием солей кальция и магния.

 Карбонатная (временная) жесткость грунтовых вод полезна для стойкости бетона. Гидрокарбонаты кальция и магния могут реагировать с гидроксидом кальция цементного клинкера и образовывать труднорастворимые карбонаты [1]. Чем меньше карбонатная жесткость, тем выше способность воды растворять компоненты цементного клинкера. Карбонизированный слой, образовавшийся на цементном камне, малорастворим и значительно замедляет диффузию гидроксида кальция в окружающую водную среду (выщелачивание), снижается проницаемость вплоть до полного прекращения фильтрации воды. Поэтому карбонизация приводит к значительному повышению стойкости бетона. Очень мягкая вода является агрессивной по отношению к бетонным смесям.

 Постоянная жесткость воды обусловлена наличием хлоридов и сульфатов кальция и магния. Как известно наличие сульфат ионов в грунтовых водах вызывает образование гидросульфоалюмината кальция (сульфатная коррозия цементного клинкера). Присутствие хлорид-ионов при определенных концентрациях могут усилить сульфатную коррозию цементного камня, а также вызвать коррозию стальной арматуры [2]. Но ионы, присутствующие в грунтовых водах адсорбируются на поверхности силикатных материалов цементного клинкера с различной скоростью в зависимости от их свойств. Таким образом, общая жесткость грунтовых вод с одинаковым количественным показателем может по-разному влиять на бетон, если вода отличается по качественному составу катионов.

Обычно преобладает жесткость, обусловленная ионами кальция (до 70 %); однако в отдельных случаях магниевая жесткость может достигать 50–60 %. В поверхностные воды магний поступает в основном за счет процессов химического выветривания и растворения доломитов, мергелей и других минералов. Значительные количества магния могут поступать в водные объекты со сточными водами металлургических, силикатных, текстильных и других предприятий. В речных водах содержание магния обычно колеблется от нескольких единиц до десятков миллиграммов в 1 дм3.

 Целью нашей работы является изучение влияния вида катиона, обуславливающего жесткость грунтовых вод, на устойчивость бетонных композиций.

**Методика и объекты исследования**

Для исследования процессов коррозии использовали цемент портландцемент марки 500. Его химический состав следующий (в % по массе): SiO2 –,44 %;

Al2O3 – 4,87 %; Fe2O3 – 4,89 %; CaO – 64,70 %; MgO –1,67 %; SO3 – 2,25 %.

Исследования проводили на образцах цементного камня (в/ц = 0,4) – кубиках размером 2×2×2 см. После распалубки (через сутки) образцы твердели 28 суток в дистиллированной воде. Затем образцы погружали на рифленые прокладки в эксикаторы с раствором агрессивной среды определенного состава в количестве 1 литр.

Необходимо было подобрать составы сульфатно-гидрокарбонатных агрессивных сред, сходных с составом природных грунтовых вод

Для приготовления растворов использовали сульфаты, хлориды и гидрокарбонаты магния и кальция марок ЧДА. Концентрации растворов сульфата (в пересчёте на ион SO4²–) – 1,5 г/л, 12 г/л, 20 г/л приняты из соображений ускоренного получения исследуемых зависимостей. Концентрация растворов по иону НСО3– : 0,085 г/л, 0,171 г/л, 0,342 г/л, 0,512 г/л (или 1,4 мг-экв/л; 2,8 мг-экв/л; 5,6 мг-экв/л; 8,4 мг-экв/л) приняты как наиболее характерные для грунтовых вод на территории Республики Беларусь и стран СНГ.

В исследованиях использовали кинетический метод, который основан на данных о поглощении ионов SO42–  исследуемыми образцами из сульфатного раствора [2]. Кинетические методы в короткий срок позволили получить данные о химических процессах, происходящих в изучаемой системе в присутствии катионов магния и кальция при определенных концентрациях ионов SO42– и НСО3– . Накопление в образцах новообразований, содержащих сульфат- и гидрокарбонат-ионов, определяли химическим анализом твёрдой фазы. Продукты новообразований исследовали рентгенофазовым анализом.

Сущность исследований сводится к определению аналитическими методами изменения концентраций ионов SO42–, НСО3–, Са²+ .в процессе взаимодействия раствора с минералами цемента в испытуемых образцах.

 **Результаты и их обсуждение**

Ранее установлено, что коррозионные процессы в цементном клинкере под действием сульфатных агрессивных вод идут более интенсивно на начальных стадиях (1–3 месяца), а затем идет торможение процессов во времени, вероятно, связанное с образованием на поверхности слоя продуктов коррозии в твердой фазе. Повышение концентрации агрессивных компонентов приводит, с одной стороны, к увеличению скорости коррозии, а с другой – к более интенсивному образованию слоя продуктов коррозии, который выполняет защитную функцию [2].

С повышением концентрации сульфат ионов в агрессивной среде действуют два противоположных процесса: с одной стороны, с ростом концентрации сульфат иона в агрессивной среде возрастает кристаллизация гипса за счет увеличения содержания иона SO42–, одноименного с ионами кристаллизующегося гипса. Этот процесс способствует формированию мелкокристаллического слоя продуктов коррозии низкой диффузионной проницаемости. С другой стороны, в присутствии сульфатов кальция и магния увеличивается растворимость гидроксида кальция и может увеличиваться растворимость гипса по сравнению с растворимостью этих соединений в воде, что способствует увеличению сульфатной коррозии. Такие процессы подтверждают данные рентгенофазового анализа. На рентгенограммах увеличивается содержание эттрингита, появляется большое количество гипса, содержание монокальциевого гидросульфоалюмината и карбоната кальция значительно не изменилось по сравнению с контрольными образцами, не подвергавшимися воздействию агрессивных сред.

Исследование влияние вида катиона определяющего жесткость воды, на скорость и степень сульфатной коррозии цементного камня показало, что ионы магния более агрессивны по отношению к бетону, чем ионы кальция (таблицы 1 и 2).

**Таблица 1** – Количество поглощенных сульфат ионов образцами цементного камня в растворах сульфата кальция различной концентрации.

|  |  |
| --- | --- |
| Продолжитель-ность исследований, сутки | Количество поглощенного иона в % от массы цемента в реакционном слое в зависимости от концентрации иона SO4²– в мл/л |
| 1500 | 5000 | 12000 | 20000 |
| 30 | 0,61 | 1,36 | 3,82 | 4,40 |
| 60 | 0,79 | 1,92 | 4,48 | 4,98 |
| 90 | 0,97 | 2,87 | 5,40 | 7,05 |
| 120 | 1,81 | 3,85 | 7,57 | 9,48 |

**Таблица 2** – Количество поглощенных сульфат ионов образцами цементного камня в растворах сульфата магния различной концентрации.

|  |  |
| --- | --- |
| Продолжительно-сть исследований, сутки | Количество поглощенного иона в % от массы цемента в реакционном слое в зависимости от концентрации иона SO4²–, в мл/л |
| 1500 | 5000 | 12000 | 20000 |
| 30 | 0,91 | 2,56 | 4,56 | 6,46 |
| 60 | 1,82 | 4,78 | 5,08 | 7,08 |
| 90 | 4,31 | 5,87 | 8,74 | 8,78 |
| 120 | 6,22 | 6,85 | 9,97 | 11,98 |

Анализ экспериментальных данных показал, что присутствие катиона магния в реакционных средах увеличивает количество поглощенных сульфат ионов на всех сроках твердения цемента, что может привести к большим напряжениям в бетоне и, в конечном итоге к его разрушению. Можно предположить, что в результате реакций обмена происходит замещение ионов Са2+ в бетоне ионами Мg2+ из воды. Гидроксид магния имеет меньшую растворимость, чем гидроксид кальция и в порах бетона происходит образование рыхлого осадка и образование гипса:

Ca(OH)2 + MgSO4 + 2H2O = Mg(OH)2 + CaSO4∙2H2O,

Ca(OH)2 + MgCl2 = Mg(OH)2 + CaCl2.

Соли магния могут взаимодействовать с составными частями цементного камня:

2CaO∙SiO2 nH2O + MgCl2 + 2H2O = 2CaCl2 + Mg(OH)2  + SiO2 nH2O,

3CaO∙Al2O3 6H2O + 3MgSO4 + 6H2O = 2 CaSO4∙2H2O + 3Mg(OH)2  + 2Al(OH)3.

Цементный камень превращается в рыхлую массу в результате магнезиальной коррозии.

Экспериментально установлено, что в сульфатно-гидрокарбонатных растворах с концентрацией HCO3– от 1,4 до 1,8 мг-экв/л уменьшается расворение Ca(OH)2 из образцов по сравнению со скоростью растворения в сульфатной среде. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что растворимость CaO в растворах с концентрацией гидрокарбонат иона 1,4 мг-экл/л заметно понижается по сравнению с таковой в чисто сульфатной среде. При повышении концентрации с 1,4 до 5,6 мг-эвл/л интенсивность процесса выщелачивания СаО уменьшается, но в меньшей степени. При дальнейшем повышении концентрации иона НСО3– до 8,4 мг-экв/л скорость выщелачивания почти не изменяется (концентрация гидрокарбонат ионов 5,6 достаточна для этого) [3]. В сульфатно-гидрокарбонатных растворах в присутствии катиона Mg2+ выщелачивание Са(ОН)2 из исследуемых образцов почти не уменьшается по сравнению с таковым в сульфатных средах. Таким образом, присутствие гидрокарбонат ионов снижает коррозию цементного камня при наличии в агрессивной среде катиона кальция и не влияет на течение процессов коррозии в среде, содержащей катионы магния.

**Выводы**

1. Временная (гидрокарбонатная) жесткость грунтовых вод, обусловленная наличием в воде гидрокарбонатов кальция, уменьшает выщелачивание гидроксида кальция, а также скорость и степень сульфатной коррозии в цементном клинкере.

2. Наличие сульфатов кальция и магния (постоянная жесткость) в грунтовых водах обуславливают выщелачивание гидроксида кальция и сульфатную коррозию цементного клинкера.

3. Жесткость грунтовых вод, обусловленная солями магния, вызывает магнезиальную и усиливает сульфатную коррозию в бетонных композициях.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. 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.

2. Ступень, Н.С. Исследование агрессивных сред, вызывающих коррозию бетонных и железобетонных конструкций / Н.С. Ступень // Прыроднае асяроддзе Палесся: асаблівасці і перспектывы равіцця: зб. навук. прац. / Рэдкал. : М.В. Міхальчук (адк. рэд.). – У 2-х тамах. – Брест : Альтернатива, 2010. – Т.1. – С. 105–109.

3. Цымбалюк, В.Н. Влияние хлоридов на скорость химических процессов в системе в сульфатно-гидрокарбонатных средах / В.Н. Цымбалюк, Н.С. Ступень // Научно-технические и экологические проблемы природопользования : сб. матер. Межд. научно-практ.конф.. – Брест, 2012. – С. 190 –193.

**THE INFLUENCE OF HARDNESS OF GROUND WATER RESISTANCE OF CONCRETE COMPOSITIONS**

**N.S. Stupen**

The influence of hardness of groundwater on the degree and speed of sulphate and magnesium corrosion of cement stone. It is established experimentally that hard water with a high content of magnesium cations is aggressive environment for concrete mixes and causes magnesium and sulfate corrosion. The presence of carbonate hardness increases the resistance of building materials to sulphatic rust.