СЕДОВА А. А., КУПРИЯШКИНА Л. И., СЕЛЯЕВ В. П.,
ОСИПОВ А. К., САВИНОВА О. Н., БАЛАНДИНА А. В.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЕЙ МАГНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, НАПОЛНЕННОГО ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДОЙ

Аннотация. В работе изучено взаимодействие солей магния с наполненным цементным камнем. Проанализировано влияние степени наполнения цеолитсодержащей породой на прочность композита. Выявлено воздействие концентрации солей магния на степень разрушения наполненных цементных образцов.

Ключевые слова: соль магния, цементный камень, цеолитсодержащие породы, осадок, концентрация, кинетические кривые, прочность.

SEDOVA A. A., KUPRIYASHKINA L. I., SELYAEV V. P.,
OSIPOV A. K., SAVINOVA O. N., BALANDINA A. V.

INFLUENCE OF CONCENTRATION OF MAGNESIUM SALTS ON STRENGTH OF CEMENT STONE FILLED WITH ZEOLITE-CONTAINING ROCKS

Abstract. The paper presents a study of the interaction of magnesium salts and filled cement stone. The authors analyze the influence of the degree of filling with zeolite-containing rocks on the composite strength. The influence of magnesium salts concentration on the degree of destruction of filled cement samples has been determined.

Keywords: magnesium salt, cement stone, zeolite-containing rocks, sediment, concentration, kinetic curves, strength.

В последние годы строительная индустрия развивается быстрыми темпами. Особенно бурно развивается производство различного вида бетонов, обладающих заданным набором эксплуатационных и физико-механических характеристик. При этом большое значение приобретают технологии производства бетонов, основанные на экономии ресурсов как материальных, так и энергетических. Перспективным является направление исследований, связанных с разработкой бетонов, обеспечивающих снижение расхода цемента.

Главными компонентами при получении бетона являются цемент и вода. Не менее важную роль играют наполнители. Цемент и вода скрепляют зерна наполнителя в единый монолит. Между цементом и наполнителем обычно не происходит химического взаимодействия, однако они существенно влияют на структуру и свойства бетона, изменяя его пористость, сроки затвердевания, воздействие нагрузки и внешней среды.

Широкое применение в качестве наполнителя в производстве строительных материалов находят цеолитсодержащие породы, которые наряду с экономией цемента на

20–30% позволяют улучшить ряд свойств бетона. Значительно повышается его коррозионная стойкость, морозостойкость и прочность.

В Мордовии имеются большие запасы цеолитсодержащих пород. Мордовские ЦСП относятся к осадочным породам, которые по целому ряду показателей не уступают ЦСП вулканического происхождения [1; 2].

Практически неограниченные запасы этих материалов, их дешевизна, высокие адсорбционные и ионообменные свойства, а также пористость делают экономически целесообразным их использование в строительной индустрии [3].

В настоящей работе изучено влияние хлорида и сульфата магния на прочность цементных композитов, наполненных ЦСП Атяшевского проявления [4].

Изучение влияния растворов солей магния на цементный камень представляет большой интерес, т. к. соли хлорида и сульфата магния присутствуют в грунтовых водах. Большое количество этих солей содержится как в речной, так и в морской воде. Обычно соли магния оказывают агрессивное действие на бетон и вызывают его коррозию, называемую магнезиальной.

В работе использовали цементные композиты, наполненные цеолитсодержащей породой на 0; 10; 20; 30%. Кубики цементных композитов размером 2×2×2 см помещали в емкости по 5 штук и заливали 350 мл 0,5; 1,5; 2,5 %-ным раствором хлорида магния. В другом варианте – 0,5; 1,0; 1,5%-ным раствором сульфата магния. Цементные композиты выдерживали в растворах солей 7; 14; 28 суток, следя за изменением концентрации ионов магния и кальция с помощью ионного анализатора PIA-1000. Результаты анализа представлены на рисунках 1 и 2.

По истечении времени композиты отделяли от раствора (через 7; 14; 28 суток), просушивали на фильтровальной бумаге на воздухе. Прочность композитов испытывали на сжатие на разрывной машине Р-20 со шкалой 4 тонны. Фильтрат отделяли от выделившегося осадка и анализировали на содержание ионов магния и кальция методом ионной хроматографии. Содержание сульфат-ионов и оксида кремния (IV) – спектрофотометрическим методом. Осадки, выделенные из фильтрата, сушили при температуре 100–120 °С и определяли их элементный состав рентгенофлуоресцентным методом.

Кинетические кривые изменения концентрации ионов магния и кальция во времени в системах «цементный камень – хлорид магния» и «цементный камень – сульфат магния» свидетельствуют о понижении концентрации ионов магния и увеличении концентрации ионов кальция. Изменение концентрации ионов магния и кальция зависит от концентрации солей магния, от времени контакта и степени наполнения цементного камня ЦСП.

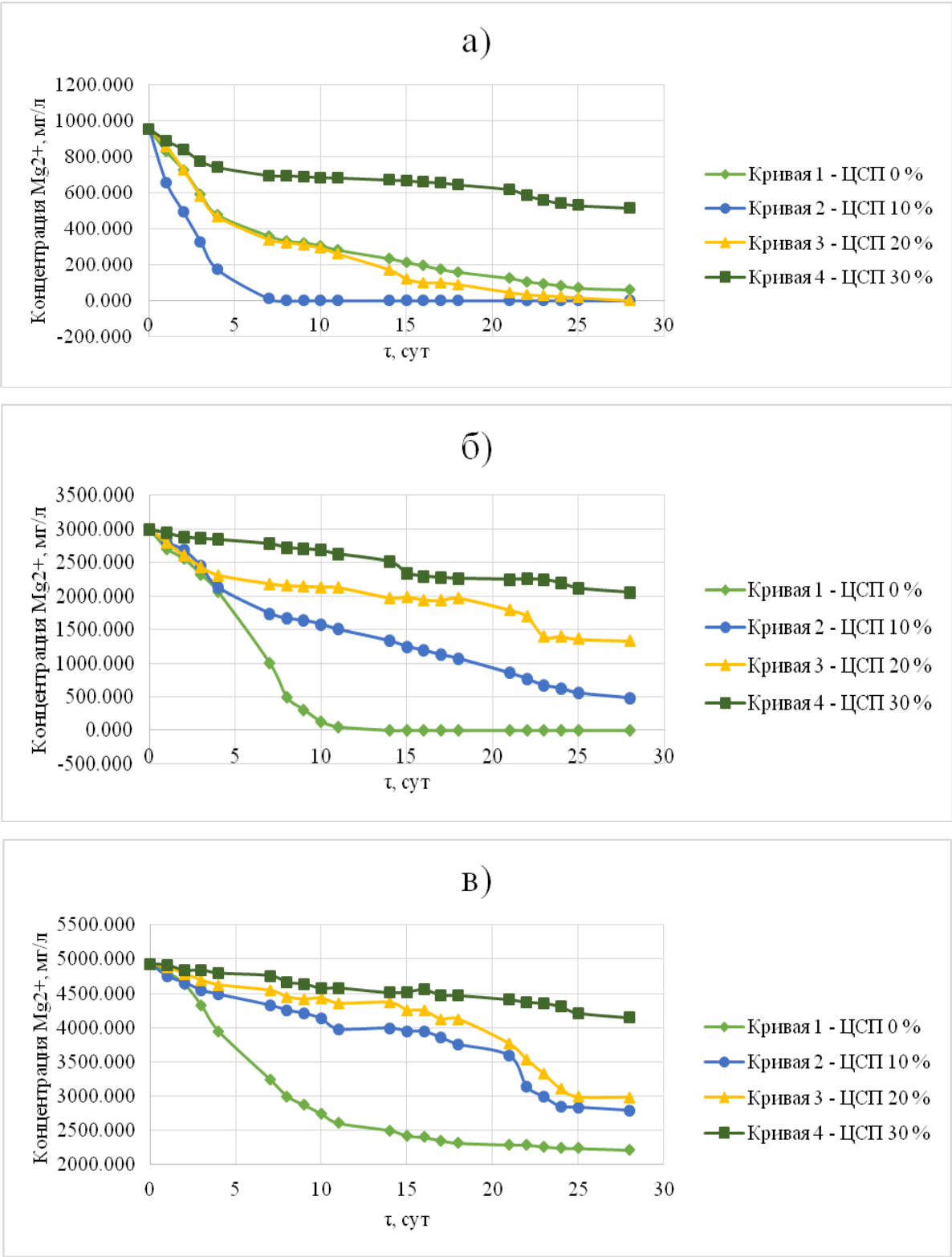

Рис. 1. Динамическое изменение концентрации ионов магния при выдерживании цементного камня, наполненного ЦСП на 0; 10; 20; 30% в течение 28 суток в растворах хлорида магния с концентрацией: а) 0,5%; б) 1, %; в) 2,5%.

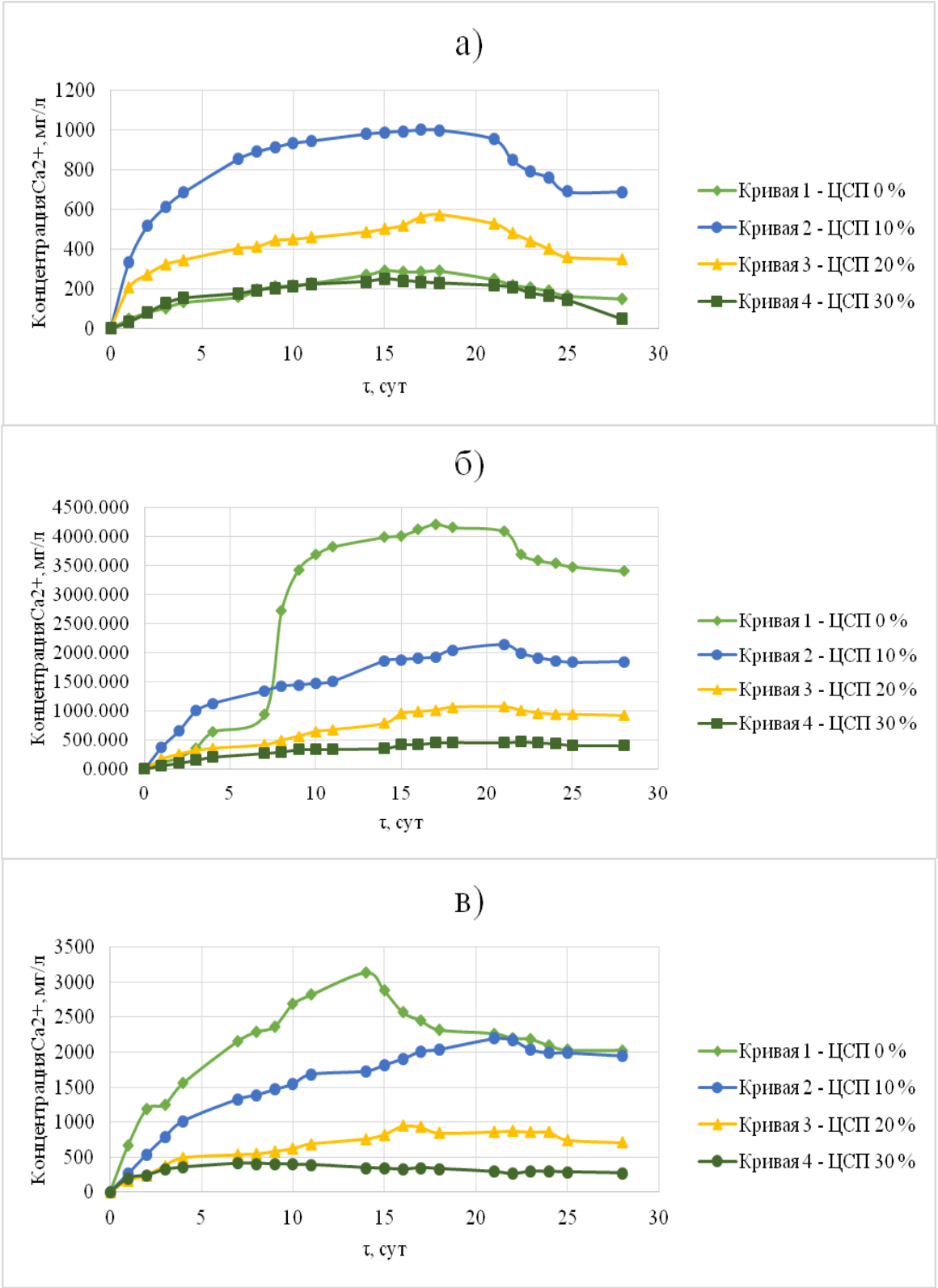

Рис. 2. Динамическое изменение концентрации ионов кальция при выдерживании цементного камня, наполненного ЦСП на 0; 10; 20; 30 % в течение 28 суток в растворах хлорида магния с концентрацией: а) 0,5%; б) 1,5%; в) 2,5%.

В настоящей работе использовали портландцемент марки М-400, в составе которого содержится до 65% CaO. Можно полагать, что в водных растворах в первую очередь продуктами гидратации цемента являются гидросиликаты, трехкальцевый высокоосновной белит $3CaO \cdot SiO_2$ и двухкальциевый белит $2CaO \cdot SiO_2$. Их содержание в цементе составляет ~62,5% Ca_3S и ~14–15% Ca_2S.

Из гидроалюминатов менее стойким является четырехкальциевый алюмоферрит $4Cao \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, которого в цементе 12–15%.

При контакте растворов солей магния (хлорида и сульфата) с цементным камнем происходит их взаимодействие с гидроксидом кальция:

$$3CaO \cdot SiO_2 + 3MgSO_4 + 4H_2O = 3CaSO_4 + SiO_2 \cdot 2H_2O + 3Mg(OH)_2 \quad (1)$$

$$3CaO \cdot SiO_2 + 3MgCl_2 + 4H_2O = 3CaCl_2 + SiO_2 \cdot 2H_2O + 3Mg(OH)_2 \quad (2)$$

При малых концентрациях раствора хлорида магния реакционная емкость раствора низка. Выделяющийся при реакции гидроксид магния образует пленку на поверхности бетона, которая способствует предохранению бетона от дальнейшего разрушения. При больших концентрациях хлорида магния реакционная емкость раствора велика, количество гидроксида кальция недостаточно для нейтрализации, поэтому раствор диффундирует внутрь бетона. Отсюда следует вывод, что цемент с большим запасом оксида кальция более стоек в данных условиях. Однако высокой стойкостью обладают цементы, в которых отсутствует гидроксид кальция, вступающий в обменные реакции с солями магния.

В плотном бетоне процесс коррозии протекает менее интенсивно. Введение ЦСП в качестве наполнителя повышает пористость бетона. Поэтому можно полагать, что повышение доли ЦСП в бетоне делает его более уязвимым к коррозии. Однако следует различать микро- и макропористость бетона. Цеолитсодержащая порода имеет микропористую структуру и поэтому повышает устойчивость бетона к агрессивным средам.

На рисунке 1 представлено динамическое изменение концентрации ионов магния при выдерживании цементного камня, наполненного ЦСП на 10; 20; 30% и без наполнения в течение 28 суток в растворах хлорида магния с концентрацией 0,5; 1,5; 2,5%. Из рисунка видно, что реакция обмена между гидроксидом кальция и хлоридом магния зависит от концентрации соли, степени наполнения и времени экспонирования цементного камня в растворах хлорида магния. Обменная реакция между цементным камнем без ЦСП протекает с более высокой скоростью при всех концентрациях раствора хлорида магния. Введение ЦСП понижает скорость обменной реакции. Наиболее медленно реакция протекает при 30% степени наполнения. В этом случае в растворе содержится наибольшее количество свободных ионов магния. Это, вероятно, связано с понижением содержания оксида кальция в

цементном камне за счет снижения доли самого цемента в бетоне (содержание CaO в портландцементе ~65%, в ЦСП ~7,2%).

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что ЦСП снижает коррозию цементного камня.

На рисунке 2а показано изменение концентрации ионов кальция при выдерживании цементного камня с различным содержанием ЦСП. Концентрация свободных ионов кальция увеличивается в зависимости от доли ЦСП в цементном камне. Самая низкая концентрация ионов кальция наблюдается в растворе при контакте с цементным камнем со степенью наполнения 30%.

Некоторые отклонения от рассмотренной закономерности прослеживаются в системе «цементный камень – сульфат магния». В процессе выдерживания цементного камня в растворах сульфата магния различной концентрации протекают процессы, при которых в порах и капиллярах бетона, происходит накопление малорастворимых солей, кристаллизация которых вызывает возникновение напряжений в стенках пор и капилляров, приводящих к разрушению структуры бетона. Такими продуктами, образующимися при воздействии сульфата магния на бетон, являются гипс и гидросульфоалюминат кальция (ГСАК).

При коррозии данного типа вначале на поверхности бетона образуется тонкая пленка, представляющая собой кристаллы гипса и ГСАК. Они оказывают высокое давление на стенки пор цементного камня и вызывают местные разрушения, образование трещин и постепенное разрушение бетона.

Высокой стойкостью отличаются цементы с добавлением ЦСП. Меньшее содержание в нем оксида кальция делает невозможным образование и существование многоосновных гидроалюминатов, что препятствует образованию ГСАК.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что обменная реакция между гидроксидом кальция и сульфатом магния протекает медленно. При степени наполнения ЦСП на 30% свободных ионов магния в растворах больше, чем с более низкой степенью наполнения.

Прослеживается взаимосвязь содержания свободных ионов магния в растворе с содержанием ионов кальция. С увеличением концентрации ионов магния уменьшается содержание ионов кальция. На указанную взаимосвязь оказывает влияние степени наполнения цементного камня ЦСП. Чем больше степень наполнения, тем меньше оксида кальция в цементном камне и тем больше свободных ионов магния в растворе.

Анализ фильтрата после выдерживания цементного камня (14; 28 суток) в растворах хлорида магния различной концентрации показал, что pH растворов в начале контакта равен

примерно 6, затем повышается до 8,5–9,5. Концентрация свободных ионов магния в фильтрате повышается соответственно концентрации соли.

Содержание оксида кремния в фильтрате зависит не только от концентрации соли, но и от степени наполнения. При этом следует учитывать, что в ЦСП оксида кремния содержится в 3 раза больше, чем в цементе (в ЦСП $SiO_2 \cdot nH_2O$ ~61,1 %, в цементе ~21–22 %). Несоответствие содержания оксида кремния в цементном камне и фильтрате, возможно, связано с переходом кремния в осадок.

В процессе выдерживания цементного камня в растворах хлорида магния наблюдали помутнение раствора, а затем выпадение осадка на дно сосуда. Масса осадка увеличивалась с повышением времени контакта раствора с цементным камнем, с повышением концентрации соли и степени наполнения ЦСП. Наибольшая масса осадка выделена из цементного камня, наполненного ЦСП на 30%.

Осадки, выделенные из цементного камня, состоят ~ на 90% из оксида кальция. Оксид магния содержится в меньшей степени и содержание его понижается с увеличением концентрации хлорида магния. В меньшем количестве содержатся оксиды кремния $SiO_2 \cdot nH_2O$, железа Fe_2O_3, стронция SrO и др.

Можно полагать, что гидролиз цементного камня обусловлен понижением концентрации кальция в бетоне соответственно степени наполнения ЦСП. Это основная причина коррозии бетона.

В системе «цементный камень – сульфат магния» в процессе контакта в течение 7; 14; 28 суток наблюдали слабое помутнение лишь в некоторых сосудах. Осадок, выделенный из фильтрата, во много раз меньше массы осадка выше рассмотренной системы и имеет другой цвет – серый, цвет цемента.

Сульфат магния разрушает бетон до полного вытеснения кальция с образованием $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Mg(OH)_2$ и $SiO_2 \cdot nH_2O$. Процесс разрушения может протекать замедленно и быть незаметным, однако приводит к полному разрушению бетона.

После контакта цементных композитов с растворами хлорида и сульфата магния определяли прочность их в специализированной лаборатории на гидравлическом прессе. Перед испытанием образцы выдерживали в течение суток в помещении с нормальной влажностью и температурой в пределах 18–20 °С. Нами определена прочность образцов на сжатие, МПа или кгс/см^3. Результаты эксперимента показали, что наиболее высокой прочностью обладают цементные композиты, наполненные ЦСП на 20% – 41,4 МПа, выдержанные в 1,5% растворе хлорида магния. С повышением концентрации хлорида магния до 2,5% наблюдали понижение прочности до 37,8 МПа. Ненаполненные композиты

при всех изученных концентрациях хлорида магния показали более низкую прочность. Степень наполнения композитов ЦСП оказывает заметное влияние на прочность.

Показано, что степень наполнения цементного камня на 10 и 20% наиболее эффективна в плане повышения прочности. При степени наполнения на 30% наблюдали снижение прочности.

Более низкой прочностью обладают композиты, выдержанные в системе «цементный камень – сульфат магния». Экспериментальные данные показали, что при повышении концентрации соли и степени наполнения ЦСП прочность цементных композитов понижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красный И. М. О механизме повышения прочности бетона при введении микронаполнителей // Бетон и железобетон. – 1987. – № 5. – С. 10–11.

2. Куприяшкина Л. И. Наполненные цементные композиции. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 180 с.

3. Панина А. А., Лыгина Т. З. Портландцемент с модифицированной цеолитсодержащей добавкой // Известия Казанского гос. арх.-стр. ун-та. – 2012. – № 4. – С. 326–331.

4. Селяев В. П., А. К. Осипов, Л. И. Куприяшкина и др. Оптимизация составов цементных композиций, заполненных цеолитами // Известия вузов. Строительство. – 1999. – № 4. – С. 36–39.