

# МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА.

## Общая характеристика неорганических вяжущих веществ.

Минеральными, или неорганическими, вяжущими веществами называют неорганические материалы, способные при смешивании с водой образовывать пластичную тестообразную массу, самопроизвольно затвердевающую с превращением в искусственный камень.

По условиям твердения и водостойкости продуктов твердения вяжущие вещества подразделяются на *воздушные* и *гидравлические*.

К *воздушным* относятся вяжущие вещества, тесто на основе которых способно затвердевать только на воздухе. Продукты их твердения не водостойки и не могут длительное время эксплуатироваться под водой. Из воздушных вяжущих наибольшее применение находят воздушная известь, гипсовые, а также магнезиальные и щелочно-силикатные вяжущие.

К *гидравлическим* относятся вяжущие вещества, способные, после смешивания с водой и начального затвердевания (“схватывания”) на воздухе, окончательно затвердевать как на воздухе, так и под водой с образованием водостойких продуктов твердения. Среди гидравлических вяжущих наиболее широко применяются портландский цемент (или портландцемент), смешанные цементы на его основе и глиноземистый цемент.

## Воздушные вяжущие вещества.

### 1. Воздушная известь.

Воздушную известь получают путем обжига *известняка*, основным компонентом которого является минерал кальцит –  $\text{CaCO}_3$ .

Основной химической реакцией при обжиге является реакция разложения карбоната кальция:



Обжиг известняка проводят при  $900 - 1200^\circ$ .

Продукт обжига называется *негашеной известью* (известью «кипелкой») и состоит, в основном, из  $\text{CaO}$ , а также содержит примеси (до 5%  $\text{MgO}$  и до 10% силикатов и алюминатов кальция).

Негашеная известь не применяется непосредственно в качестве вяжущего вещества. Предварительно ее гасят, путем смешивания с водой:



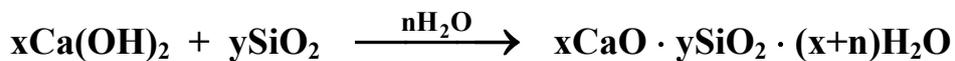
В зависимости от количества свободной воды, содержащейся в продукте реакции гашения – *гашеной извести*, последний может представлять собой порошкообразное твердое вещество - *пушонку* (отсутствие избытка воды или небольшой избыток), пластичную массу - *известковое тесто* (2 – 4-х кратный избыток воды) или жидкую суспензию - *известковое молоко* (более значительный избыток воды). В строительстве воздушная известь применяется в виде известкового строительного раствора – смеси пушонки с песком и водой, либо смеси известкового теста с песком.

В обоих случаях массовое соотношение песка к гашеной извести берется равным 2 – 3. Известковое молоко также имеет самостоятельное применение для грунтовок поверхностей и для побелки.

Воздушная известь является медленно твердеющим вяжущим веществом. В ходе твердения, сначала происходит кристаллизация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из насыщенного водного раствора за счет постепенного испарения воды с последующим медленным (в течение месяцев) процессом карбонизации части  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , находящегося на поверхности, под действием углекислого газа, содержащегося в воздухе:

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Кроме того, очень медленно (на протяжении десятков и сотен лет) между известью и кристаллическим диоксидом кремния, составляющим основу песка, происходит реакция силикатизации с образованием различных нерастворимых и очень прочных кристаллов – гидросиликатов кальция, понижающих объем известкового изделия:



Силикатизация приводит к значительному упрочнению камня и повышению его химической стойкости.

Для активизации процесса силикатизации изделия из известково-песчаного теста подвергают автоклавной обработке при  $170 - 180^\circ$  и давлении 9 – 10 атм. При этом, в зависимости от условий производства, достаточно быстро образуются различные гидросиликаты кальция с молярным отношением  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  от 2 до 0,67. В результате автоклавного процесса получают прочные материалы (например, *белый силикатный кирпич*), широко применяемые в строительстве.

## 2. Гипсовые вяжущие вещества.

Сырьем для их производства является природный гипс, основным компонентом которого является кристаллический дигидрат сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Строительный гипс

Строительный гипс (полуводный гипс, или алебастр) –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , получают нагреванием природного гипса при  $120 - 170^\circ$ . При этом происходит частичное обезвоживание с образованием, так называемого, бета-полуводрата:



Запись формулы полуводрата в виде  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  означает, что на каждые две молекулы  $\text{CaSO}_4$  в кристаллической решетке строительного гипса приходится одна молекула воды.

При твердении полуводрат присоединяет полторы молекулы воды, снова превращаясь в дигидрат:



### Высокопрочный гипс

Основой высокопрочного (медицинского) гипса –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , является альфа–полугидрат, получаемый нагреванием природного гипса при  $105 - 130^\circ$  при повышенном давлении в автоклаве. Происходящая при этом реакция:



отличается от реакции получения строительного гипса только тем, что отщепляющаяся вода удаляется не в виде пара, а в жидкой форме. В результате кристаллы полугидрата получаются крупными и плотными, и удельная поверхность альфа–полугидрата в 2,5 – 5 раз ниже, чем удельная поверхность бета–полугидрата.

Реакция твердения высокопрочного гипса, так же, как и строительного, протекает по уравнению:  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Скорость твердения альфа-полугидрата меньше, чем у бета-полугидрата, и продукт твердения – гипсовый камень – является в 1,5 – 2 раза более плотным и прочным, чем продукт твердения строительного гипса.

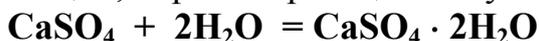
### Ангидрит

Ангидритовые вяжущие вещества (ангидритовый цемент) состоят, в основном, из безводного сульфата кальция –  $\text{CaSO}_4$  (продукта обжига природного гипса).

Обжиг природного гипса для получения ангидрита проводят при  $600 - 800^\circ$ :



При твердении ангидрита, как и в случае строительного гипса, происходит реакция гидратации, обратная реакции получения:



Гидратация происходит чрезвычайно медленно. Для ускорения твердения вводят добавки гашеной или негашеной извести в количестве 5 – 10% (такая смесь называется *ангидритовым цементом*).

### Эстрих-гипс

*Эстрих-гипс*, или высокообжиговый гипс –  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaO}$ , получают путем обжига природного гипса при температуре  $800 - 1000^\circ$  в присутствии небольшого количества угля или кокса.

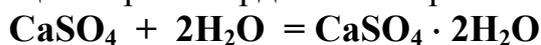
При этом наряду с реакцией полного обезвоживания дигидрата:

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$ , происходит частичное разложение сульфата:

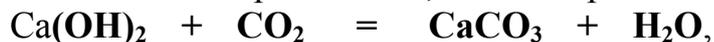


Образующийся продукт состоит, в основном, из  $\text{CaSO}_4$  с добавкой 2 – 10%  $\text{CaO}$ , и близок к составу ангидритового цемента.

Реакции, происходящие при твердении эстрих-гипса, описываются уравнениями:



Эстрих-гипс схватывается и твердеет медленно, почти без увеличения объема и с образованием прочного камня. Кроме того, по завершении реакции карбонизации:



продукт твердения приобретает существенную водостойкость, и поэтому эстрих-гипс часто называют *гидравлическим гипсом*.

### 3. Магнезиальный цемент.

Магнезиальный цемент (цемент Сореля – по имени его создателя) получают путем термообработки минерала магнезита, основным компонентом которого является карбонат магния,  $\text{MgCO}_3$ :



В качестве вяжущего вещества применяют продукт обжига при  $700 - 900^\circ\text{C}$  – *каустический магнезит*.

Вследствие сильной экзотермичности его взаимодействия с водой по реакции:  $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg(OH)}_2$ , а также из-за недостаточной прочности образующегося при этом  $\text{Mg(OH)}_2$ , для затворения магнезиального цемента применяют не просто воду, а концентрированные водные растворы солей магния –  $\text{MgCl}_2$  или  $\text{MgSO}_4$ .

При этом наряду с  $\text{Mg(OH)}_2$ , образуются различные основные соли, например:  $\text{MgO} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg(OH)Cl}$

В общем виде реакцию твердения можно представить следующим образом:  $n\text{MgO} + m\text{MgX}_k + p\text{H}_2\text{O} = n\text{MgO} \cdot m\text{MgX}_k \cdot p\text{H}_2\text{O}$

Затвердевший магнезиальный цемент характеризуется высокой прочностью. Его используют в основном, в качестве связующего в композиционных материалах ксилолит и фибролит, где в качестве наполнителя используются, древесные опилки и стружка.

### 4. Щелочносиликатные вяжущие вещества.

Щелочные силикаты – это соли, образованные щелочными металлами и различными кремневыми кислотами с общей формулой  $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ , где  $\text{M}$  –  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ; величина  $n$  называется силикатным *модулем* и обычно составляет  $2,5 - 3,5$  (в среднем – 3). В промышленности и строительстве используют, в основном, натриевые силикаты  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  в виде концентрированных (40-50%) водных растворов, называемых *жидким (растворимым) стеклом*.

*Жидкое стекло* получают сплавлением соды и кварцевого песка при  $1350 - 1500^\circ$ :  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + n\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{CO}_2\uparrow$

Вместо соды иногда используют сульфат натрия, для ускорения разложения которого используют уголь.



Продукт реакции представляет собой расплавленную массу, при охлаждении застывающую в стеклообразное тело («*силикат-глыба*»). Его затем дробят и растворяют в воде при  $160 - 170^\circ$  в автоклаве.

Прямой синтез жидкого стекла осуществляется путем растворения аморфного (диатомит, трепел, маршалит, промышленные отходы) или кристаллического (тонкомолотый кварцевый песок) диоксида кремния в концентрированном водном растворе  $\text{NaOH}$ :



Процесс проводят в автоклаве при температурах 120 – 170° (аморфный SiO<sub>2</sub>) или 220 – 250° (кварцевый песок).

При высыхании жидкое стекло густеет, превращаясь в гель. Ускорению процесса способствует воздействие его с углекислым газом. Суммарно процесс твердения жидкого стекла в тонком слое можно выразить уравнением:



На этом основано применение жидкого стекла в качестве клея («*силикатный клей*») и связующего для силикатных красок (калиевое жидкое стекло). Широко используется *кислотоупорный цемент*, состоящий из смеси измельченного кварцевого песка и фторосиликата натрия (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), затворяемой жидким стеклом.

Твердение кислотоупорного цемента основано на полном гидролизе жидкого стекла под действием ускорителя – фторосиликата натрия:



Образуется поликремневая кислота, которая быстро переходит в гель. Процесс происходит равномерно во всем объеме цемента, независимо от толщины слоя.

## Гидравлические вяжущие вещества.

### 1. Портландцемент.

Портландский цемент, или портландцемент – важнейшее гидравлическое вяжущее вещество, которое одновременно является наиболее универсальным и наиболее широко применяемым среди всех минеральных вяжущих веществ.

Основными компонентами сырьевой смеси являются *известняк* (основной компонент – CaCO<sub>3</sub>) и *глина* (основной компонент – каолинит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). В составе глин могут также содержаться гидроксиды и оксиды железа – Fe(OH)<sub>3</sub>, FeO(OH), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, придающие глине желто-коричнево-красные цвета.

В процессе производства портландцемента можно выделить три основных стадии: приготовление сырьевой смеси, обжиг и получение готового портландцемента.

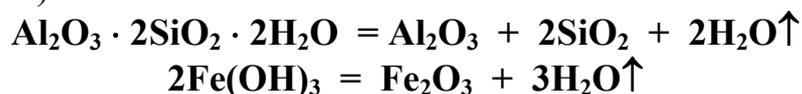
Известняк и глину смешивают в массовом соотношении, близком к 3:1, кроме того, используются так называемые корректирующие добавки, например, кварцевый песок (SiO<sub>2</sub>) и железная руда (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

В зависимости от способа смешения компонентов, различают два способа производства. *Мокрый способ* предполагает введение в сырьевую смесь перед ее перемешиванием воды – до 40% от массы смеси, что превращает ее в суспензию сметанообразной консистенции. *Сухой способ* производства портландцемента предполагает размол и перемешивание компонентов в виде сухих порошков, без добавления воды.

Обжиг сырьевой смеси производят в наклонных вращающихся печах, нагреваемых за счёт сгорания природного газа или мазута до максимальных температур порядка 1300 – 1450<sup>0</sup>.

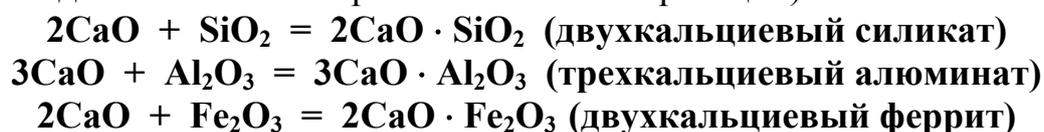
Обычно различают шесть основных стадий процесса обжига:

1. Стадия удаления свободной и адсорбированной воды (100 – 250<sup>0</sup>)
2. Стадия удаления связанной воды, сопровождающаяся разложением глин (до 600 – 800<sup>0</sup>):



3. Стадия разложения, при 800 – 1000<sup>0</sup> – сопровождается декарбонизацией известняка:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$ . Оксиды кальция, кремния, алюминия и железа образуются в активной аморфной форме и сразу же начинают реагировать друг с другом (спекаться) с образованием солей.

4. При 1000 – 1300<sup>0</sup> завершаются твердофазные реакции образования солей (приведены лишь некоторые из возможных реакций):



Образование трехкальциевого алюмината происходит в несколько этапов с образованием промежуточных соединений  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Последнее соединение полностью связывает феррит кальция:



Образование последнего минерала возможно также при взаимодействии промежуточного  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  с частью трехкальциевого алюмината:



5. Наконец, при еще более высоких температурах (1300 – 1450<sup>0</sup>) в происходит плавление  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . В присутствии расплава происходит взаимодействие части  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  с остающимся свободным  $\text{CaO}$ :  $\text{CaO} + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . При этом образуется основной минерал цемента – трехкальциевый силикат. По завершении этой стадии в системе не остается свободного оксида кальция.

6. Стадия охлаждения, при которой происходит кристаллизация минералов из расплава и образуется спёкшаяся масса в виде крупных кусков, которая называется *клинкером портландцемента*. Образующийся клинкер на 98–99% состоит из четырех кристаллических минералов.

Основными минералами клинкера являются четыре кальциевых соли, названия и составы которых приведены в **таблице 1**. Несмотря на то, что формулы солей принято записывать в виде оксидов, надо понимать, что свободных оксидов в составе клинкера нет.

**Таблица**  
**Важнейшие компоненты минералогического состава**  
**портландцементного клинкера**

Название		Формула			Содержание в клинкере, масс. %
Краткое	Полное	Краткая	Стехиометрическая	Общая брутто	
Алит	Трехкальциевый силикат	C <sub>3</sub> S	3CaO·SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	40 – 65
Белит	Двухкальциевый силикат	C <sub>2</sub> S	2CaO·SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	15 – 40
-	Трехкальциевый алюминат	C <sub>3</sub> A	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5 – 15
Целит	Четырехкальциевый алюмоферрит	C <sub>4</sub> AF	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	10 – 20

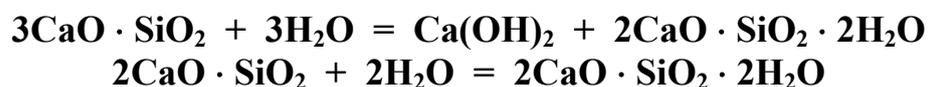
На последней стадии производства портландцемента – стадии окончательного размола клинкера – к нему добавляют в качестве замедлителя схватывания 2 – 5% гипса (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), получая, таким образом, готовый портландцемент. В ряде случаев в цемент вводят и другие добавки (CaCl<sub>2</sub>, аморфный SiO<sub>2</sub>, ПАВ и т.д.), регулирующие скорость твердения, а также структуру и свойства цементного камня.

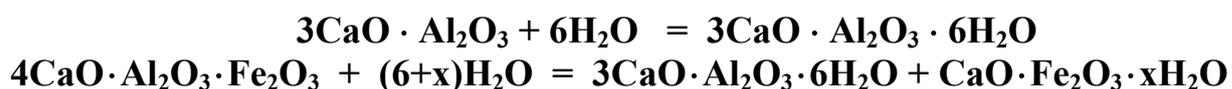
Портландцемент относится к медленнотвердеющим вяжущим веществам. При обычных условиях схватывание цементного теста наступает через 2 – 4 часа после затворения, а марочную прочность цементный камень набирает к 28 суткам твердения. Среди минералов клинкера наибольшую скорость взаимодействия с водой имеет трехкальциевый алюминат (C<sub>3</sub>A), а наименьшую – белит. Схватывание C<sub>3</sub>A начинается уже через 20 – 30 минут, поэтому по условиям технологии изготовления изделий необходимо введение замедлителя схватывания – гипса.

В присутствии растворившегося гипса сначала происходит реакция:



Постепенно, в течение 3–4 час, весь гипс вступает в реакцию, количество свободной воды в тесте заметно убывает, а взаимодействие между частицами цемента усиливается, образовавшееся вначале соединение (А) начинает частично разлагаться с выделением свободного C<sub>3</sub>A. Начинается схватывание теста, которое затем переходит в собственно твердение, сопровождающееся взаимодействием минералов клинкера с водой по уравнениям:





Решающий вклад в суммарную прочность цементного камня вносят продукты твердения силикатов кальция – алита и белита.

### Смешанные вяжущие вещества на основе портландцемента.

*Пуццолановый портландцемент* получают путем совместного тонкого помола цементного клинкера, небольшого количества гипса и 20-40% пуццолановой, или активной минеральной, добавки. При этом содержание более активных добавок осадочного происхождения (диатомит, трепел, опока) обычно составляет 20 – 30%, других, менее активных, добавок (туф, пемза, зола-унос) – 25 – 40%. Добавки первого типа можно вводить также непосредственно в бетонную смесь в процессе ее изготовления.

При взаимодействии пуццоланового цемента с водой происходит два последовательных процесса: гидратация минералов цементного клинкера и взаимодействие входящего в состав добавки аморфного кремнезема с образовавшимся  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Пуццолановый цементный камень имеет более высокую водостойкость, чем обычный портландцементный, он стоек как к физической, так и к основным типам химической коррозии.

Другой смешанный цемент, *шлакопортландцемент* (ШПЦ), содержит в своем составе, наряду с портландцементным клинкером и гипсом, гранулированный доменный шлак (20 – 80%).

Процесс твердения ШПЦ может быть разделен на два этапа. Сначала с водой реагируют минералы клинкера, а затем начинается гидратация шлаковых минералов и их взаимодействие с гидроксидом кальция.

Вследствие замены части клинкера на гранулированный шлак - ШПЦ существенно дешевле портландцемента.

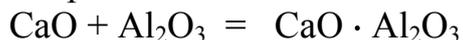
Наконец, третье рассматриваемое здесь смешанное вяжущее, *гипсоцементно-пуццолановое вяжущее* (ГЦПВ), отличается тем, что оно более чем наполовину (50 – 65%) состоит из воздушного вяжущего — строительного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Другими компонентами ГЦПВ являются портландцемент (20 – 25%) и активная минеральная добавка (15 – 25%). Целью использования такого вяжущего является придание гипсовому камню повышенной водостойкости с сохранением высокой скорости твердения, характерной для строительного гипса.

ГЦПВ быстро схватывается и твердеет, всего лишь в несколько раз медленнее строительного гипса, но в десятки раз быстрее портландцемента (конец схватывания – 20 мин. после затворения, через 3 часа прочность возрастает до 40% от марочной). В то же время, благодаря значительному содержанию в продукте его твердения гидросиликатов кальция, камень ГЦПВ обладает достаточной водостойкостью, а само ГЦПВ относится к гидравлическим вяжущим.

## 2. Глиноземистый цемент.

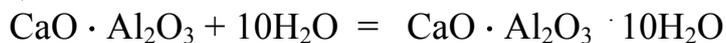
Глиноземистый цемент (ГЦ) – это быстротвердеющее гидравлическое вяжущее. В качестве сырьевых материалов для его получения используют известняк (или негашеную известь) и природные минералы с высоким содержанием глинозема, например, низшие сорта бокситов (смесь различных оксидов и гидроксидов алюминия, содержащая 43-55%  $Al_2O_3$ ).

Сырьевую смесь (прокалённый известняк и боксит) подвергают высокотемпературному нагреву при 1400 – 1800°. Основная происходящая при этом реакция сводится к образованию однокальциевого алюмината:

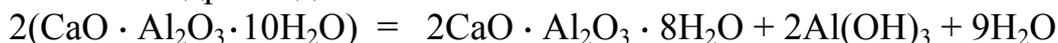


Минералогический состав ГЦ значительно проще, чем портландцемента. Главным его минералом является *однокальциевый алюминат*  $CaO \cdot Al_2O_3$  (сокращенно - СА), или метаалюминат кальция  $Ca(AlO_2)_2$ . Именно этот минерал обеспечивает быстрое твердение цемента.

Твердение ГЦ происходит в две стадии. Сначала СА подвергается гидратации по реакции:



с образованием однокальциевого гидроалюмината, который неустойчив, и уже при 20° довольно быстро распадается, образуя двухкальциевый гидроалюминат и гидроксид алюминия:



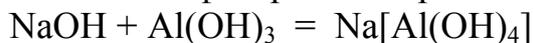
Освобождающаяся вода вступает в реакцию с еще не прореагировавшими частицами цемента. Таким образом, затвердевший камень ГЦ состоит из двух главных компонентов: кристаллического двухкальциевого гидроалюмината и аморфного гидроксида алюминия.

ГЦ достигает марочной прочности через 3 суток (портландцемент – через 28 суток). Высока и скорость тепловыделения – за первые сутки твердения выделяется до 80% от суммарной теплоты твердения. Это дает возможность применять ГЦ при пониженных температурах, но не позволяет применять его в массивных бетонных конструкциях, в условиях жаркого климата и при пропаривании. Причина таких ограничений – изменение состава цементного камня при температурах выше 25°. При таких температурах происходит превращение:



Такое превращение сопровождается значительным повышением объёма (на 25 – 35%), что приводит к возникновению в камне внутренних напряжений, появлению микротрещин и резкой потере прочности.

Пористость камня ГЦ ниже, а морозостойкость и коррозионная стойкость – выше, чем у портландцемента. Однако даже слабые растворы щелочей разрушают его, вымывая амфотерный гидроксид алюминия:



поэтому ГЦ нельзя смешивать с портландцементом или известью и применять в щелочных средах.

Высокая стоимость глиноземистого цемента, превышающая стоимость портландцемента в 4 – 5 раз, ограничивает возможные области его

применения. Его используют при аварийных работах, скоростном строительстве, зимнем бетонировании.

## **Коррозия портландцементного камня и защита от нее.**

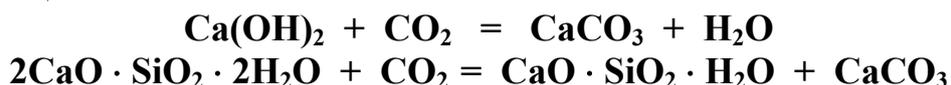
Процессы разрушения материалов, в том числе цементного камня и бетона, под действием агрессивных факторов окружающей среды называются *коррозией*. В зависимости от того, сопровождается ли коррозия химическими реакциями, различают два вида коррозии - химическую и физическую.

**Физическая коррозия** представляет собой процесс вымывания из камня водорастворимых компонентов. Один из компонентов цементного камня –  $\text{Ca(OH)}_2$ , характеризуется умеренной растворимостью в воде (~ 1,7 г/л) и значительным объемным содержанием в составе камня (обычно 10 – 20%). Поэтому его растворение приводит к заметному снижению прочности камня.

Особенно опасна физическая коррозия при непрерывной фильтрации воды сквозь бетон.

Если вода, контактирующая с бетоном, содержит растворенные вещества, то к физической может присоединиться и **химическая коррозия**, что, как правило, приводит к значительному ускорению процесса разрушения материала. В зависимости от вида растворенного соединения, вызывающего коррозию, различают углекислотную, магниезальную, сульфатную и некоторые другие типы химической коррозии.

**Углекислотная коррозия** вызывается действием на цементный камень растворенного в воде углекислого газа  $\text{CO}_2$ . При этом сначала образуется карбонат кальция:



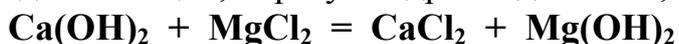
За счет образования водостойких карбоната и гидросиликатов кальция, пористость камня уменьшается (объем  $\text{CaCO}_3$  на 11% больше, чем исходного  $\text{Ca(OH)}_2$ ), в результате чего коррозионная стойкость бетона увеличивается.

При дальнейшем действии воды с содержанием растворенного  $\text{CO}_2$  более 20 мг/л на цементный камень, карбонат кальция переходит в водный раствор в виде хорошо растворимого гидрокарбоната:



Таким образом, за счёт образования легко растворимого  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ , вымывание  $\text{Ca(OH)}_2$  из цементного камня ускоряется.

**Магнезиальная коррозия** происходит в воде, содержащей растворенные соли магния. Основную опасность представляет морская вода ввиду повышенного содержания в ней солей магния. Первоначально соли магния реагируют с гидроксидом кальция, образуя гидроксид магния, например:



Морской водой из состава камня извлекается значительно больше гидроксида кальция (при средней концентрации ионов магния 1,5 г/л - почти

в три раза больше), чем тем же количеством пресной воды при физической коррозии. В результате гидросиликатный каркас частично замещается рыхлой массой, состоящей из мельчайших, не связанных между собой объёмных кристалликов  $Mg(OH)_2$ , и прочность камня резко падает.

*Сульфатная коррозия* происходит под воздействием воды, содержащей растворенные сульфаты (кальция, магния, натрия и др.).

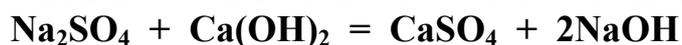
Реакция коррозии происходит при непосредственном воздействии сульфата кальция, точнее, при одновременном воздействии сульфат-анионов и катионов кальция.

Основным продуктом реакции является кристаллический гидросульфат алюмината кальция — *этtringит*, например:



Ввиду химического связывания значительного количества воды, суммарный объем образующихся кристаллов этtringита в 2 – 2,5 раза превышает объем исходных гидроалюминатов. Поэтому их рост вызывает разрушение стенок пор, вспучивание, искривление и растрескивание бетонных изделий.

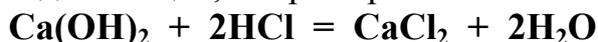
При воздействии на бетон воды, содержащей любой другой растворимый сульфат, например, сульфат натрия или магния (как в случае морской воды), агрессивный состав возникает за счет обменной реакции:



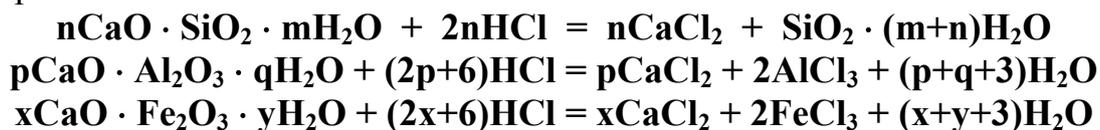
Известны также и другие разновидности химической коррозии, менее распространенные или менее опасные с точки зрения своих последствий.

Наиболее разрушительной среди них является *общекислотная* коррозия, происходящая под влиянием растворенных в воде кислот (сильных или средней силы). Такая ситуация может иметь место, на предприятиях химической промышленности, в системах удаления и переработки сточных вод.

В первую очередь под действием кислых вод происходит взаимодействие гидроксида кальция, например:



При достаточной кислотности раствора может последовать также разложение всех других компонентов цементного камня, вплоть до полного перехода в раствор кальция, алюминия и железа в виде растворимых хлоридов с одновременным образованием геля кремневой кислоты, например:



В результате происходит полное разрушение цементного камня, а вместе с ним и бетона. Таким образом, портландцементный камень не является кислотостойким материалом.

Методы *защиты бетона от коррозии* могут быть сведены в три основные группы: 1) регулирование состава цемента; 2) снижение

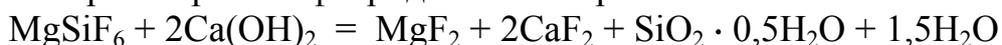
пористости цементного камня; 3) применение защитных покрытий, 4) воздействие на коррозионную среду.

*Регулирование состава* и правильный выбор типа цемента предполагают, что должен быть выбран цемент такого состава, который бы обеспечил максимальное сопротивление агрессивному воздействию среды. Например, при наличии опасности сульфатной коррозии (морская вода, высокая концентрация гипса в почвенной влаге и т.д.) используют бетон, приготовленный на сульфатостойком портландцементе, содержащем менее 5% С<sub>3</sub>А. В этом случае образующийся этtringит может разместиться в порах цементного камня, и внутренних напряжений в бетоне не возникает. Физическая, магниезиальная и углекислотная коррозия (основные типы коррозии в мягкой воде) могут быть предотвращены максимальным снижением содержания в цементном камне Са(ОН)<sub>2</sub>, например, путем использования пуццоланового, глиноземистого цемента или шлакопортландцемента.

*Снижение пористости* цементного камня, или повышение его плотности – эффективный и универсальный способ борьбы со всеми типами коррозии, так как, во-первых, уменьшается общая поверхность взаимодействия камня с водой, а, следовательно, и общая скорость коррозионного процесса, во-вторых, замедляется проникновение агрессивной жидкости внутрь бетона. Чтобы снизить пористость, уменьшают содержание в тесте избыточной воды, но так, чтобы это не привело к существенному снижению его пластичности. Для этого в цементное тесто вводят так называемые водопонижающие добавки, или *пластификаторы*, представляющие собой поверхностноактивные (ПАВ) вещества, снижающие внутреннее трение частиц в тесте и повышающие его пластичность. Традиционные пластификаторы позволяют снизить водоцементное отношение (в/ц) на 5 – 15%, а более сильные водопонижающие добавки (*суперпластификаторы*) – на 30%

*Защитные покрытия и облицовки* полностью изолируют бетон от агрессивной среды. Простейшими видами таких покрытий являются масляные краски и полимерные лаки, наносимые на сухую поверхность бетона.

Для защиты бетона от коррозии используют также неорганические покрытия. Примером создания таких покрытий является *флюатирование*, при котором на поверхность бетона наносят водный раствор MgSiF<sub>6</sub> или какого-либо другого флюата, то есть водорастворимой соли H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. В результате реакции образуется прочная и водонепроницаемая пленка, состоящая из нерастворимых фторидов и геля кремниевой кислоты:



Используют также защитные силикатные обмазки, включающие натриевое жидкое стекло вместе с фторосиликатом натрия.

Воздействие на коррозионную среду заключается в выведении из её состава коррозионно-активных веществ (нейтрализация кислот, устранение жёсткости воды, то есть удаление растворённых солей магния и СаSO<sub>4</sub> )