

6
А-11
АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР
ОБЪЕДИНЕННЫЙ УЧЕНЫЙ СОВЕТ ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ
ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ
НАУК

Т. А. АТАКУЗИЕВ

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТОВ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Издательство „Наука“ Узбекской ССР
ТАШКЕНТ-1964

АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР
ОБЪЕДИНЕННЫЙ УЧЕНЫЙ СОВЕТ ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ
ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ
НАУК

Т. А. АТАКУЗИЕВ

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТОВ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель—
доктор химических наук
И. С. КАНЦЕПОЛЬСКИЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО „НАУКА“ УЗБЕКСКОЙ ССР

ТАШКЕНТ • 1964

Результаты исследований, которыми много лет занимается лаборатория химии силикатов Института химии АН УзССР, показали, что кинетика диффузии сульфатов в цементный камень качественно влияет на характер коррозионных процессов в растворах сульфатов. В плотных цементных растворах кристаллизуется только гидросульфоалюминат кальция и лишь на глубину до 4 мм, тогда как в пористых и разбавленных — больше гипса, чем гидросульфоалюмината кальция, и на значительную глубину.

Концентрированные растворы сернокислого магния действуют на пористый и разбавленный цементный камень аналогично серной кислоте, при этом цементный камень полностью перерождается. Иначе влияют растворы сернокислого магния на плотный цементный камень. В гидратированное портланд-цементное тесто нормальной густоты 3%-ный раствор сернокислого магния и по истечении пяти с половиной лет проникает на глубину лишь 1—4 мм с образованием гидросульфоалюмината кальция. Гипс даже в самом поверхностном слое не кристаллизуется. В более глубокие слои сульфат-ион практически не проникает. На цементный камень состава 1 : 3 3%-ный раствор сернокислого магния, хотя и действует более энергично, чем раствор сернокислого натрия с таким же содержанием ионов SO_4 , но и в этом случае коррозия цемента обуславливается исключительно кристаллизацией гидросульфоалюмината кальция. Гипс в больших количествах кристаллизуется только в поверхностном слое на глубину 1—4 мм. В более глубокие слои цементного камня сульфат-ион проникает очень медленно, образуя лишь гидросульфоалюминат кальция. Гипс и по истечении многих лет в более глубоких слоях почти не кристаллизуется.

Итак, коррозия цементного камня даже в относительно концентрированном растворе сернокислого магния сильно за-

висит от плотности цементного раствора. Кислотная агрессия цементов, кроме углекислой, несмотря на актуальность этого вопроса, слабо изучена.

Согласно существующим нормам общекислотной агрессивности, безопасная служба сооружений на основе портланд-цемента возможна лишь при рН среды не ниже 5,2—6,7 (в зависимости от коэффициента фильтрации и размеров конструкций). Между тем сооружения на основе портланд-цемента часто подвергаются воздействию крепких кислот, вплоть до концентрированных.

Исходя из новой технологии проектирования бетона, разработанной на основе физико-химической механики, развиваемой академиком П. А. Ребиндером, по аналогии с действием сернокислого магния на цементный камень можно ожидать, что слабые растворы сильных кислот, а также растворы слабых кислот более высокой концентрации в плотных растворах и бетоне будут взаимодействовать с продуктами гидратации цементов послойно, и вследствие образования коллоидных пленок продуктов гидратации кислотостойкость цементов сохранится надолго.

Целью наших исследований было изучение влияния природы и концентрации разных кислот на коррозионную стойкость отдельных минералов портланд-цементного клинкера и цементов в зависимости от их плотности.

МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ

Кислотостойкость клинкерных минералов определялась в малых балочках (1 × 1 × 3 см) по методике, разработанной В. В. Киндом на солестойкость (ГОСТ 4798—43), а цементов — по указанной методике и в кубиках пластичной консистенции (3 × 3 × 3 см). На одну балочку бралось 100 и на один кубик 200 мл агрессивного раствора. Кислоты и дистиллированная вода (для сравнения), где хранились образцы — балочки, менялись через каждые 2 мес., а кубики — через каждые 3 мес.

Критерием кислотостойкости цементов, по аналогии с солестойкостью, мы приняли коэффициент стойкости (КС). Цемент считался стойким в данном растворе, если КС (отношение предела прочности образцов, хранившихся в агрессивном растворе, к пределу прочности образцов водного твердения) через 6 мес. был не ниже 0,8.

Клинкерные минералы $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S), $\beta\text{-}2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) и $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF)

были синтезированы из химических реактивов марки ч. д. а. и кварцевого вольского песка.

Идентификацию минералов производили химическим, петрографическим и рентгенографическим методами.

Процесс взаимодействия цементов с кислотами изучался путем химического и термографического анализа образцов, хранившихся в течение различных сроков в агрессивных растворах, а также по изменению химического состава периодически сменяемых агрессивных сред. Глубина проникновения

Таблица 1

Коэффициенты стойкости мономинеральных цементов в агрессивных растворах

Минерал	Срок хранения, мес.	0,11 н.	0,06 н.	0,09 н.	0,12 н.	0,11 н.	0,1 н.	0,5 н.	1 н.	2 н.
		H_2SO_4	HCl	HNO_3	CH_3COOH	H_3PO_4	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_3BO_3
C_3S	1	1,41	1,26	1,07	0,78	1,23	1,54	0,94	0	2,42
	6	0	0,92	0,44	0,33	0,82	1,71	—	—	1,40
C_2S	1	0	1,78	1,26	1,07	1,75	1,32	0	0	1,75
	6	—	1,87	0,28	0	1,11	1,19	—	—	1,04
C_4AF	1	0	1,72	1,41	0	0,86	1,51	2,44	2,70	2,70
	6	—	0	0	—	1,20	2,26	1,67	1,59	1,94
C_3A	1	0	1,59	2,31	0	1,69	1,39	3,06	2,98	1,80
	6	—	2,22	2,56	—	1,56	2,45	4,23	2,52	2,62

кислот в образцы определялась термографическим методом; анализу подвергались пробы, послойно снятые с образцов. О глубине проникновения кислот судили по наличию на термограммах проб эффектов, характерных для кальциевых солей соответствующих кислот, а также по эффекту гидроокиси кальция. Идентификацию новообразований производили главным образом термографическим и отчасти химическим, петрографическим и рентгенографическим анализами.

Результаты изучения кислотостойкости отдельных минералов портланд-цементного клинкера приводятся в табл. 1.

Гидратированные $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и C_3S медленно корродируются в растворах фосфорной, щавелевой и борной кислот с концентрацией до 0,1 н. В более концентрированных растворах этих кислот силикаты кальция имеют большую стойкость только в борной кислоте, несмотря на то, что эта кислота растворяет негидратированные минералы, и применяются при рациональном анализе портланд-цемента для отделения сили-

катов кальция от алюминатов и ферритов кальция, не растворимых в борной кислоте.

Малую стойкость силикаты кальция обнаруживают в слабых растворах серной, азотной и уксусной кислот. К 6 мес. образцы полностью разрушаются. Во всех указанных кислотах гидратированный β - C_2S ведет себя примерно так же, как и гидратированный C_3S . Различное поведение обнаруживают силикаты кальция в слабом растворе серной кислоты. В этой кислоте менее основной ортосиликат кальция полностью разрушается к концу 1-го мес., тогда как более основной C_3S к этому времени обнаруживает большую прочность, чем в дистиллированной воде. На основе химического анализа установлено, что в гидратированном C_3S в 0,11 н. растворе серной кислоты кристаллизуются почти в два раза больше гипса, чем в образцах из β - C_2S . Наши данные хорошо согласуются с данными о сульфатной коррозии цементов, ранее полученными в лаборатории химии силикатов, и указывают, что кристаллизация большого количества гипса в цементном камне за счет перевода гидроокиси кальция в двуводный гипс вызывает значительно меньшие внутренние деформации и разрушения, чем кристаллизация гидросульфоалюмината кальция. Наши данные согласуются также с результатами исследований магниальной агрессии цементов, полученными В. В. Киндом.

Растворы сернокислого магния на малоосновные цементы действуют более агрессивно, чем на богатые известью гидратированные цементы.

Полное разрушение C_3S в 0,11 н. растворе H_2SO_4 наступает только к 6 мес. К этому сроку вся известь превращается в двуводный гипс.

Обращает на себя внимание поведение гидратированного C_3A в 0,1 н. растворах соляной, азотной, фосфорной, щавелевой и борной кислот. В этих кислотах C_3A не только не корродируется, но, наоборот, твердеет намного лучше, чем в дистиллированной воде.

Особо ведут себя C_3A и C_4AF в растворах щавелевой кислоты. В противоположность силикатам кальция коррозионная стойкость гидратированных C_3A и C_4AF с повышением концентрации кислоты с 0,1 до 1 н. остается очень высокой. Это можно объяснить, основываясь на данных Г. Г. Кандиларова о том, что структурные свойства осадка щавелевокислого кальция зависят от валентности присутствующих в растворах катионов. Г. Г. Кандиларов установил, что в присутствии катиона Na^+ осадок получается очень рыхлым, объемистым. В присутствии катионов Ca^{++} объем его значительно меньше,

а в среде, содержащей ионы Al^{+++} , осадок получается прочным, плотным.

Наименьшую прочность имеют C_3A и C_4AF в разбавленных растворах серной и уксусной кислот, где эти гидратированные минералы быстро разрушаются. Разрушение сопровождается сильным разбуханием, искривлением и образованием трещин; это объясняется тем, что слабые растворы таких кислот образуют с алюминатами и алюмоферритами кальция малорастворимые комплексные соли, кристаллизующиеся с увеличением объема. Это приводит к резкому нарушению структуры гидратирующих минералов.

Занимаясь изучением влияния гидротермальной обработки на сульфатостойкость цементов, И. С. Канцпольский и Ш. М. Рахимбаев показали большую эффективность метода дифференциального термического анализа (ДТА) при исследовании коррозионной стойкости цементов в сульфатных средах. Мы в своей работе также широко применяли этот метод. Термограммы снимались на установке ФПК-55 с платиновой-родий-платиновыми термопарами. В качестве эталона взята прокаленная окись алюминия. Перед съемкой термограмм образцы высушивались при 50—60°C, затем растирались до прохождения через сито 4900 *отв/см*². На термограммах образцов из C_3A , C_4AF и искусственного цемента (C_3S —50%, C_2S —25%, C_3A —6%, C_4AF —16% и $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ —3%), хранившихся в 0,11 н. H_2SO_4 , имеется большой отчетливо выраженный эндотермический эффект при 130—150°C.

На основе литературных данных и съемки эталонных термограмм двуводного гипса, специально синтезированного гидросульфоалюмината кальция трехсульфатной формы и их смесей мы установили, что эффекты при 130—150, 160—170 и 180—195°C относятся к дегидратации гидросульфоалюмината кальция и двуводного гипса. О кристаллизации большого количества гидросульфоалюмината кальция в образцах из C_3A и C_4AF в 0,11 н. H_2SO_4 можно судить по значительно большей величине эффекта при 130—150°C на термограммах корродированных образцов по сравнению с термограммами образцов водного твердения.

Характер разрушения образцов и ДТА показывают, что гидратированные минералы C_3A и C_4AF в сильно разбавленной серной кислоте корродируются вследствие образования гидросульфоалюмината кальция.

Таким образом, кислотная коррозия минералов цементного клинкера даже в маленьких пористых и разбавленных образцах протекает так же, как и сульфатная агрессия: образец послойно разрушается с поверхности, а внутренние его

слой длительно сохраняют щелочную среду вследствие образования защитных коллоидных пленок продуктов гидратации минералов цементного клинкера.

Заслуживает особого интереса характер перерождения C_3S в растворе серной кислоты. Несмотря на то, что концентрация среды, в которой хранились образцы, к 3 мес. составляет 0,023 н., ДТА обнаруживает к этому сроку четкий эндотермический эффект дегидратации гидроокиси кальция при 520—550°C. Полное исчезновение этого эффекта наступает лишь к 6 мес. К этому времени, как уже указывалось, вся известь C_3S перерождается в двухводный гипс. Термограммы гидратированных образцов из C_3S и β - C_2S в 0,11 н. растворе H_2SO_4 показывают отчетливо выраженные эндотермические эффекты при 160—170 и 180—195°C, вызванные дегидратацией двухводного гипса. Эти эффекты с течением времени усиливаются.

Таким образом, в сильно разбавленном растворе H_2SO_4 коррозия одного из важнейших минералов — портланд-цементного клинкера C_3S и в пористых маленьких балочках протекает так же, как и сульфатная агрессия, — послойно.

КИСЛОТОСТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТОВ

Изучение кислотостойкости цемента производилось на портланд-цементе и пуццолановых портланд-цементах.

Мы использовали портланд-цементный клинкер Кувасайского цементного завода (минералогический состав: C_3S — 49%, C_2S — 26%, C_3A — 6%, C_4AF — 16%, n — 2,02, ρ — 1,11, KH — 0,86, своб. CaO — 0,63%) и активные минеральные добавки — глиеж Ангреновского месторождения с содержанием активного глинозема 3,22% и близкая по активности к глиежу анийская пемза.

Образцы балочки (1 × 1 × 3 см) и кубики (3 × 3 × 3 см) после предварительного твердения соответственно в течение 14 и 28 дней погружали в 0,01, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 и 1 н. растворы H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , CH_3COOH , H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$, а также в дистиллированную воду.

Растворы HCl , HNO_3 , H_2SO_4 с концентрацией 0,5 н. очень быстро корродируют портланд-цементные образцы. В них полное разрушение образцов наступает в первые же дни. Значительно медленнее корродируются образцы в 0,5 н. растворах уксусной и фосфорной кислот. Особо ведут себя образцы в $H_2C_2O_4$. Даже в 1 н. растворе этой кислоты образцы по истечении 6 мес. имеют КС выше единицы. При

дальнейшем нахождении образцов в 1 н. $H_2C_2O_4$ и частой смене раствора наблюдается снижение их прочности. В 0,5 н. растворе $H_2C_2O_4$ образцы имеют высокую стойкость (КС в двухгодичном возрасте равен 1,21).

Полученные результаты можно объяснить, основываясь на приведенных выше данных о значительном росте прочности образцов из C_3A и C_4AF в растворах этой кислоты. Высокую стойкость портланд-цемента в 5%-ном растворе $(NH_4)_2C_2O_4$ В. Н. Юнг объясняет заменой одного структурного элемента — $Ca(OH)_2$ на не менее прочный CaC_2O_4 . Данные о коррозии силикатов кальция в 0,5 и 1 н. растворах $H_2C_2O_4$ не соответствуют этому представлению (см. табл. 1). Очевидно, хорошее твердение портланд-цемента в растворах $H_2C_2O_4$ объясняется влиянием катиона Al^{+++} , уплотняющего слой CaC_2O_4 , образовавшийся на поверхности цементного камня.

В разбавленных растворах сильных кислот коррозия замедляется, однако КС образцов даже в 0,1 н. HCl , H_2SO_4 по истечении 28 дней становится ниже 0,8. В 0,1 н. H_3PO_4 портланд-цемент в течение 6 мес. проявляет высокую стойкость (КС = 0,98). Дальнейшее хранение портланд-цемента приводит к снижению его прочности.

При испытании в растворах пластичной консистенции 1 : 3 в кубиках размером 3 × 3 × 3 см коррозионное действие кислот на портланд-цемент замедляется. Образцы в 0,1 н. HCl , CH_3COOH сохраняют механическую прочность до двух лет.

Пуццолановые портланд-цементы с глиежем и анийской пемзой подвергаются действию кислот с концентрацией 0,1 н. и выше быстрее, чем исходный портланд-цемент, на основе которого они были изготовлены. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с результатами исследований В. В. Кинда. Однако в сильно разбавленных (0,01 н.) соляной и уксусной кислотах цементы с активными добавками обнаруживают несколько большую стойкость, чем исходный портланд-цемент, что объясняется большей плотностью цемента с активными минеральными добавками.

Обращает на себя особое внимание поведение образцов из портланд-цемента и пуццолановых портланд-цементов в 0,05—0,1 н. растворах серной кислоты (табл. 2.). К 1-му году хранения образцы из портланд-цемента сильно корродируются, а ко 2-му полностью разрушаются с образованием глубоких распирающих трещин, характерных для сульфатной агрессии. Образцы же из глиеж-портланд-цемента имеют более высокую стойкость. В 0,05 н. растворе серной кислоты глиеж-портланд-цемент и по истечении двух лет

имеет коэффициент стойкости 0,76, тогда как исходный портланд-цемент к этому сроку совершенно разрушается.

Для выяснения причины разрушения портланд-цемента в слабых растворах серной кислоты и положительного влияния глиежа на его стойкость мы изучали послойно образовавшиеся продукты и глубину проникновения ионов SO_4 в корродированные образцы (кубики) методом ДТА.

Таблица 2

Стойкость портланд-цемента (первая строка) и глиеж-портланд-цемента (вторая строка) в разбавленных растворах серной кислоты (образцы пластичной консистенции 1:3 с вольским песком)

Нормальность H_2SO_4	Предел прочности при сжатии, кг/см ²				Коэффициент стойкости			
	сроки хранения в агрессивных растворах, мес.							
	3	6	12	24	3	6	12	24
0,1	182	185	102	0	0,96	0,96	0,34	0
	211	200	154	176	0,91	0,84	0,49	0,46
0,05	185	191	146	0	0,97	0,98	0,49	0
	185	220	225	292	0,79	0,92	0,71	0,76
0,01	187	158	289	308	0,98	0,81	0,96	0,91
	211	264	317	328	0,91	1,11	1,00	0,85

В образцах из глиеж-портланд-цемента все термические эффекты при 130—150, 160—170, 180—195°C обнаруживаются на глубине до 6,3 мм. В более глубокие слои ионы SO_4 совершенно не проникают. На кривой нагревания среза, взятого с глубины 10 мм от поверхности цементного камня, эффекты при 130—150, 160—170 и 180—195°C отсутствуют, но появляется эндотермический эффект дегидратации $Ca(OH)_2$ при 520—550°C, такой же, как и на кривой ДТА гидратированного в дистиллированной воде образца. Результаты химических анализов также показывают, что ионы SO_4 проникают в образцы из глиеж-портланд-цемента на глубину до 6,3 мм с образованием гипса и гидросульфоалюмината кальция. В более глубокие слои цементного камня ионы SO_4 не проникают, что объясняется большой плотностью образцов из глиеж-портланд-цемента.

В образцах из портланд-цемента (1:3) гипс кристаллизуется не только в поверхностном слое, но и в более глубоких слоях цементного камня, где создаются благоприятные условия для кристаллизации сульфоалюмината кальция, что при-

водит к резким деформациям и полному разрушению цементного камня.

Влияние плотности цементного камня на кислотостойкость портланд-цемента изучалось на образцах-кубиках размером 3 × 3 × 3 см пластичной консистенции в соотношении цемента и вольского песка 1:3, 1:2, 1:1 и 1:0. Концентрация кислот — 0,25, 0,5 и 1 н.

Таблица 3

Влияние плотности цементного камня на прочность портланд-цемента в 0,5 н. растворах кислот (кубики размером 3×3×3 см)

Состав цементных растворов (цемент: песок)	H_2SO_4					HCl					CH_3COOH							
	предел прочности при сжатии, кг/см ²					предел прочности при сжатии, кг/см ²					предел прочности при сжатии, кг/см ²							
	проницаемость, мм (по ДТА)					проницаемость, мм (по ДТА)					проницаемость, мм (по ДТА)							
	дни																	
	14	28	90	180	360	360	14	28	90	180	360	360	14	28	90	180	360	360
1:3	132	141	155	126	86	11	190	182	164	143	88	8	184	188	181	161	97	11
1:0	630	690	651	484	470	3,5	735	660	619	704	538	3	615	705	669	796	608	4

Пористые цементные растворы 1:3 начинают корродироваться в 1 н. растворах серной, соляной и уксусной кислот. Однако до 3 мес. образцы сохраняют значительную прочность. Их КС составляет 0,45 для серной и соляной кислот и 0,55 для уксусной. Полное разрушение наступает лишь к 6 мес.

Увеличение плотности цементного раствора и уменьшение концентрации кислот, как и следовало ожидать, резко замедляет кислотную коррозию цементов (табл. 3 и 4). Так, цементные растворы 1:3 в 0,5 н. растворах серной, соляной и уксусной кислот имеют коэффициенты стойкости ($КС_{12 \text{ мес.}}$) 0,24—0,27, тогда как образцы из цементного теста — 0,54—0,68.

Более разбавленные (0,25 н.) растворы этих кислот очень медленно корродируют плотные цементные растворы и цементное тесто. Коэффициенты стойкости для очень плотных цементных образцов в разбавленных растворах соляной и уксусной кислот к двум годам составляют 0,74—0,86.

Методом ДТА установлено, что в течение одного года 0,5 н. растворы соляной, серной и уксусной кислот проникают в цементные образцы 1:3 и 1:0 на глубину соответственно:

HCl — до 8—3 мм, H₂SO₄ — до 11—3,5 мм, CH₃COOH — до 11—4 мм; 1 н. растворы H₃PO₄ и H₂C₂O₄ по истечении 6 мес. проникают на глубину соответственно: H₃PO₄ — до 4—1,5 мм, H₂C₂O₄ — до 2—0,7 мм.

Таблица 4

Влияние плотности на стойкость портланд-цемента в 0,25 н. растворах кислот (кубики размером 3×3×3 см)

Состав цементных растворов (цемент: песок)	H ₂ SO ₄						HCl		
	дни								
	14	28	90	180	360	720	14	28	90
1:3	190 0,99	185 0,63	176 0,74	179 0,53	97 0,27	0	234 1,17	226 0,77	179 0,75
1:2	345 0,98	336 0,74	296 0,79	294 0,58	256 0,54	308 0,68	382 1,08	405 0,89	326 0,87
1:1	530 1,00	543 0,87	481 1,12	487 0,71	422 0,63	422 0,55	540 1,02	610 0,97	398 0,96
1:0	805 1,12	590 0,81	713 0,89	739 0,82	675 0,77	—	530 0,74	735 1,02	691 0,86

Состав цементных растворов (цемент: песок)	HCl			CH ₃ COOH					
	дни								
	180	360	720	14	28	90	180	360	720
1:3	190 0,56	188 0,53	—	246 124	242 0,82	208 0,87	234 0,69	196 0,56	166 0,45
1:2	490 0,97	390 0,83	330 0,73	416 118	382 0,84	314 0,84	537 0,94	410 0,87	310 0,68
1:1	619 0,91	540 0,80	570 0,74	500 0,94	588 0,94	539 1,31	528 0,80	645 0,95	660 0,86
1:0	718 0,80	715 0,82	705 0,81	835 1,17	835 1,16	669 0,84	865 0,96	869 0,99	850 0,96

Примечание: в числителе указан предел прочности при сжатии (кг/см²), в знаменателе — коэффициенты стойкости.

Итак, проникновение кислот в цементный камень протекает так же, как и при сульфатной агрессии, — послойно и находится в исключительной зависимости от плотности цементного камня.

Степень диссоциации кислот, которая также оказывает

влияние на скорость коррозии, особенно в первые сроки, сильно затушевывается на фоне таких первостепенных факторов, как образование колюматизирующего слоя из коллоидных продуктов гидролиза и гидратации цемента, комплексообразование и растворимость образующихся кальциевых солей.

ВЫВОДЫ

1. Кислотная агрессия отдельных минералов портланд-цементного клинкера и портланд-цемента протекает так же, как и сульфатная, — послойно и находится в исключительной зависимости от плотности цементного камня.

2. Пористые образцы гидратированных C₃S и β-C₂S сравнительно медленно и одинаково корродируются в разбавленных растворах кислот HCl, HNO₃ и CH₃COOH с концентрацией не выше 0,1 н.; 0,1 н. растворы H₃PO₄ и H₂C₂O₄ не являются агрессивными по отношению к гидратированным C₃S и C₂S, которые корродируются в более концентрированных растворах этих кислот.

0,1 н. раствор H₂SO₄ быстро разлагает гидратированный β-C₂S; гидратированный C₃S корродируется значительно медленнее. Борная кислота не проявляет агрессии ни к одному гидратированному минералу портланд-цементного клинкера.

3. Гидратированный C₃A твердеет в растворах кислот HCl, HNO₃ и H₃PO₄ с концентрацией не выше 0,1 н. и лучше, чем в дистиллированной воде. H₂C₂O₄ с концентрацией 0,1—1 н. оказывает исключительно благотворное действие на прочность гидратированных минералов C₃A и C₄AF.

В разбавленных растворах H₂SO₄ и CH₃COOH гидратированные минералы C₃A и C₄AF быстро разрушаются вследствие образования малорастворимых двойных солей, кристаллизующихся с увеличением объема.

4. Пористые портланд-цементные образцы корродируются в 0,1 н. растворах H₂SO₄, HCl и CH₃COOH примерно так же, как и гидратированные C₃S и C₂S.

Фосфорная кислота заметно корродирует портланд-цементные растворы, как и отдельные минералы портланд-цементного клинкера, при концентрации выше 0,1 н., в то время как 1 н. растворы H₂C₂O₄ корродирующего действия не оказывают.

5. Пуццолановые портланд-цементы под действием растворов кислот с концентрацией 0,1 н. и выше корродируются быстрее, чем портланд-цемент без активных минеральных добавок.

6. Пуццолановые портланд-цементы обнаруживают большую стойкость в кислотах с концентрацией в 0,01 н. и ниже.

В этих условиях при испытании по стандартной методике В. В. Кинда пуццолановые портланд-цементы через 6 мес. имеют такие же высокие коэффициенты стойкости, как и гидратированный портланд-цемент, а через 2 года коэффициенты стойкости для пуццолановых портланд-цементов даже несколько выше, чем для портланд-цемента, особенно в 0,01 н. растворе H_2SO_4 ($K_{C_{24} \text{ мес.}}$ для пуццолановых портланд-цементов с глинеземом и анильской пемзой составляет 0,75—0,89, а для портланд-цемента — 0,47).

7. По степени убывающей агрессивности кислоты можно расположить в следующем порядке: H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH , H_3PO_4 и $H_2C_2O_4$.

8. Методом ДТА установлено, что в цементное тесто нормальной густоты 0,5 н. растворы H_2SO_4 , CH_3COOH , HCl проникают после 12 мес. нахождения, а 1 н. H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$ — после 6 мес. при частой смене кислот на глубины (мм): H_2SO_4 — 3,5; CH_3COOH — 4; HCl — 3; H_3PO_4 — 1,5; $H_2C_2O_4$ — 0,6, в цементный раствор пластичной консистенции 1 : 3 с В/Ц — 0,46 — соответственно: 11; 11; 8; 3; 1,6.

9. На плотный цементный камень разбавленные кислоты действуют так же, как и сульфаты натрия и магния. Коррозия происходит в самом поверхностном слое на глубину до 4 мм.

10. Плотные растворы и бетоны на портланд-цементе и сульфатостойких пуццолановых портланд-цементах могут применяться без гидроизоляции при действии растворов кислот H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , CH_3COOH с концентрацией не выше 0,01 н., а H_3PO_4 — с концентрацией не выше 0,1 н.

11. При действии серной кислоты с концентрацией 0,5 н. и ниже следует применять сульфатостойкий пуццолановый портланд-цемент, который в этих условиях значительно более стоек, чем портланд-цемент без активных минеральных добавок.

Основные положения диссертации были доложены на XII конференции молодых ученых АН УзССР в 1962 г. и опубликованы в следующих статьях:

1. Атакузиев Т. А., Канцельпольский И. С. Кислотная агрессия цементов, В сб. «Коррозия цементов и меры борьбы с ней», Ташкент, АН УзССР, 1961.
2. Атакузиев Т. А., Канцельпольский И. С. Влияние щавелевой кислоты на коррозионную стойкость цементов, ДАН УзССР, 1962, № 10.
3. Атакузиев Т. А., Канцельпольский И. С. Коррозия цементов в серной кислоте, В сб. «Некоторые вопросы химической технологии и физико-химического анализа», Ташкент, АН УзССР, 1963.
4. Атакузиев Т. А. Кислото- и щелочестойкость клинкерных минералов, «Узб. хим. ж.», 1963, № 6.
5. Атакузиев Т. А., Канцельпольский И. С. Влияние сильно разбавленной серной кислоты на стойкость портланд- и глинеж-портланд-цемента и на отдельные клинкерные минералы, «Узб. хим. ж.», 1964, № 1.

Технический редактор Т. М. Ларионова

Р01248. Сдано в набор 16/XII-64 г. Подписано к печати 19/XII-64 г.
Формат $60 \times 90^{1/16} = 0,5$ бум. л. 1,0 печ. л. Уч. изд. л. 1,0.
Тираж 175.

Типография Изд-ва «Наука» УзССР, 2-я Высоковольтная, 21.
Заказ № 1439. Адрес Изд-ва: Гоголя, 70.