

ПРО ПИТАННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ

Я.М.Кочкодан

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42153,
e-mail: drill@ifdtung.if.ua

Рассмотрена структура тампонажного камня и ее влияние на коррозионную стойкость. Показано влияние физических, физико-химических и химических факторов на коррозию цементного камня.

Приведены результаты лабораторных исследований влияния водопроводной воды, водных растворов сульфата натрия и хлористого магния, струйной воды хлоркальцевого типа на коррозионную стойкость тампонажного портландцемента, расширяющегося и гипсоглиноземистого цементов.

The structure of the tamping stone and its influence on the corrosion stability has been considered. The effect of physical, physico-chemical and chemical factors on the corrosion of the cementing stone has been displayed.

The results of the laboratory investigations of the influence of the running water, water solutions of sodium sulphate and magnesium chloride, stratum water of chlorcalcium type on the corrosion stability of the tamping portlandcement, expanding and gypsum-aluminium cements have been displayed.

Довговічність тампонажного каменю, тобто його здатність тривалий час протистояти впливові оточуючого середовища, визначається багатьма факторами, основними з яких є: мінералогічний склад цементу, вид і концентрація агресивного розчину, склад і властивості спеціальних домішок, міцність та структура каменю, умови його формування та роботи, характер дії агресивного середовища. Корозію посилюють макро- та мікропорожнини у структурі цементного каменю, а також послаблення контакту з оточуючим середовищем.

Корозія починається на поверхні каменю, поступово проникає вглиб та викликає повне його руйнування. Корозійні процеси можуть одночасно з діючими навантаженнями збільшувати перенапруги, які виникають у місцях найнебезпечніших дефектів, і прискорювати процес руйнування, породжувати нові дефекти.

Мінерали портландцементного клінкера володіють нерегулярною координацією активних катіонів їх кристалічних решіток, що надає їм підвищену хімічну активність відносно води. Клінкерні мінерали активно взаємодіють з водою, при цьому сильно гідролізуються. Щоб попередити корозію цементу в умовах дії солей, необхідно враховувати особливості фізико-хімічної взаємодії цементного каменю, молекул та іонів, які перебувають з ними в рівновазі в рідкому стані порового простору з іонами розчинених солей в оточуючому середовищі.

В рідкому стані в порах каменю знаходяться переважно іони Ca^{++} та OH^- . Вплив катіонів розчиненої солі на цементний камінь буде визначатися їх здатністю взаємодіяти з іонами OH^- аніонів солі та іонами Ca^{++} . Корозійний ефект буде залежати від властивостей утворюваних при цьому продуктів (розчинні і нерозчинні, кристалізуються без збільшення чи зі збільшенням об'єму).

Цементний камінь являє собою слабоокислювальне середовище, захисні властивості якого визначаються підвищеними значеннями рН та наявністю достатньої кількості O_2 для утво-

рення захисних плівок. Довговічність цементного каменю значно залежить від його структури. Структура цементного каменю має коагуляційно-кристалізаційний характер. Будова та взаємозв'язок структурних елементів, розміри та характер пор і капілярів, співвідношення між фазовими складовими залежать від мінералогічного складу вихідного цементу, кількості води для приготування розчину, технології приготування, часу і режиму твердіння та інших факторів. Цементний камінь є капілярно-пористим тілом і являє собою трифазну гетерогенну систему, яка складається із твердої рідкої та газоподібної фаз.

Тверда фаза формується із продуктів гідратації і залишків непрогідратованих зерен вихідного цементу. Така система є нестабільна. У ній безперервно відбуваються хімічні та фізико-хімічні коагуляційно-кристалізаційні структуроутворення, седиментація та інші процеси.

Цементний гель – це один з основних компонентів цементного каменю. За об'ємом цементний гель займає у 2,2 рази більше місця, ніж вихідний цемент, з якого він утворюється. У цементному гелі до 28% займають пори, розмір яких становить 0,1-0,4 мкм. Іншим компонентом цементного каменю є залишковий простір, який початково заповнений водою і не зайнятий гелем. Цей простір називають капілярними порами. Вони утворюються в результаті випаровування води, яка фізико-хімічно пов'язана з матеріалом цементного каменю і утримується в ньому силами капілярного тиску. Капілярні пори мають розмір 1-50 мкм. Вони сприяють всмоктуванню води. Капілярні пори є основним дефектом структури цементного каменю. Контракційні пори за розміром займають проміжне положення між порами гелю та капілярними порами. Вони утворюються внаслідок зменшення абсолютного об'єму суміші цемент-вода при їх хімічній взаємодії. У цементному камені мікропори розміром менше 0,1 мкм становлять 80-90%. Встановлено, що фільтрація води проходить через пори розміром 1 мкм і більше.

Процеси корозії цементного каменю поділяють на три види [1]. До першого виду корозії відносять всі процеси, які виникають в цементному камені при дії на нього води, що призводить до фізико-хімічного розчинення продуктів гідратації цементу. Другий вид корозії зумовлений обмінними хімічними реакціями взаємодії складових частин цементного каменю з розчиненими у воді хімічними речовинами і утворенням легкорозчинних або аморфних продуктів. Третій вид корозії об'єднує всі ті процеси корозії, в результаті яких в порах каменю утворюються малорозчинні солі. Процеси їх кристалізації є причиною руйнування каменю.

З фізико-хімічних факторів найбільше впливають на корозію цементного каменю знезлучення, осмотичні та контракційні явища.

Відомо, що гідросилікати, гідроалюмінати, гідроферити та гідрат оксиду кальцію стабільні тільки у контакті з поровою рідиною, в якій розчинене у певній концентрації вапно. При фільтрації води через цементний камінь під тиском відбувається знезлучення вапна із каменю. Для поповнення цієї кількості вапна у складових частинах цементного каменю відбувається ступінчастий гідроліз, що призводить до поступової його деструкції.

В першу чергу руйнуються багатоосновні сполуки, виділяючи у розчин гідроксид кальцію, а далі, в міру знезлучення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і зниження його концентрації у рідкій фазі, розчинення і гідроліз проходить у менш основних гідратах.

Швидкість корозії при знезлученні залежить не тільки від швидкості розчинення складових частин цементного каменю, але й від хімічного складу води. Наявність у водному середовищі солей, що безпосередньо не взаємодіють зі складовими частинами цементного каменю, але які підвищують іонну силу розчину, збільшує ефект знезлучення, тобто ступінь агресивності води.

Наявність у розчині солей кальцію (особливо бікарбонатів і карбонатів), навпаки, корисно, оскільки зменшує агресивність. При агресивному знезлученні необхідно вибирати відповідний вид цементу (портландцемент з гідралічними домішками). Іншим фактором боротьби зі знезлученням є зменшення водопроникності.

Цементний камінь при невеликій товщині має властивість, характерну для напівпроникних перегородок. Якщо концентрований розчин знаходиться в замкнутій комірці, оточеній напівпроникною плівкою, то всередині цієї комірки буде виникати осмотичний тиск, який намагається розірвати її стінки. Для боротьби з осмотичною корозією необхідно, щоб вміст лугів в цементах не перевищував 0,3% в перерахунку на Na_2O . У випадку, якщо це неможливо, рекомендуються тонко помелені гідралічні домішки (не менше 15% від маси цементу) та регулювання пористості.

В результаті контракційних процесів, які виникають при гідратації мінералів клінкера, у цементному камені виникають розтягуючі зу-

силля, які зосереджуються на перемичках між мікропорозжинами. Величина цих напруг залежить від швидкості і ступеня гідратації клінкерних мінералів цементу та інших факторів і може в окремих випадках призвести до розриву плівок цементного каменю, що знижує його фізико-механічні властивості.

До хімічних факторів корозії відносять руйнування цементного каменю кислотами, лугами, розчинами солей, різноманітними органічними сполуками, а також всіма видами кислих газів. Хімізм корозійних процесів визначається фазовим складом компонентів цементного каменю, іонним складом порового електроліту та фізико-хімічними властивостями оточуючого середовища.

За типом хімічної взаємодії іонів середовища з іонами порового електроліту реакції корозії можна поділити на дві групи. До першої відносять обмінні хімічні реакції, в результаті протікання яких утворюються легкорозчинні солі або малорозчинні, але не пов'язані між собою сполуки (другий вид корозії). До другої групи відносять реакції з утворенням малорозчинних солей, які добре кристалізуються (третій вид корозії).

Для реакцій першої групи найнебезпечнішими катіонами в розчині є іони водню (H^+), магнію (Mg^{++}), цинку (Zn^{++}), алюмінію (Al^{+++}), міді (Cu^{++}), заліза (Fe^{++}), амонію (NH_4^+), які при взаємодії з гідроксильними іонами порового електроліту призводять до утворення добре розчинних солей або незв'язаних аморфних гідроксидів. Одночасне значне зниження величини рН порового електроліту створює сприятливі умови для гідролізу продуктів гідратації цементу та розвитку деструктивних процесів в цементному камені.

З реакцій другої групи основне значення мають реакції із сульфат іоном. Особливо небезпечні поєднання сульфат іонів з катіонами NH_4^+ , Mg^{++} , Zn^{++} , Al^{+++} , Fe^{+++} , Cu^{++} . Розчини цих солей за ступенем агресивності можна поставити у ряд із сірчаною кислотою.

Розчини сірчаної, соляної та азотної кислот викликають корозію цементного каменю протягом декількох місяців, оскільки швидко руйнується трикальцієвий алюмінат. Швидкість руйнування цементного каменю залежить від розчинності продуктів реакції кислот і складових частин каменю. Чим більше продуктів реакції розчиняється і виноситься агресивним розчином, тим швидше руйнується цементний камінь.

До кислотного типу корозії відноситься і вуглекислотна корозія, що відбувається під дією агресивної вуглекислоти, яка присутня в більшості природних вод. Основним показником агресивної дії на цементний камінь води, що містить агресивну вуглекислоту, є здатність цієї кислоти розчинити вуглекислий кальцій та вапно і тим самим прискорювати знезлучення. При дії на цементний камінь розчину вуглекислоти необхідно враховувати не тільки безпосередньо її взаємодію з вапном і карбонатом кальцію, але й чисто фізичне знезлучення.

Швидкість вуглекислотної корозії цементного каменю прямо пропорційна швидкості вимивання іонів HCO_3^- в оточуючу воду і величині поверхні контакту цементного каменю з водою. Агресивна вуглекислота руйнує всі види цементів, але швидкість руйнування цементного каменю залежить від мінералогічного складу цементів, густини, кількості і властивостей новоутворень. Найстійкішими до вуглекислотної агресії є глиноземистий цемент.

Небезпечними для цементного каменю є розчини лугів з концентрацією понад 50 г/л. При дії розчинів лугів розчинність гідроксиду кальцію значно знижується, але одночасно різко зростає розчинність кремнезему та деяких оксидів. Найагресивніше діє на цементний камінь розчин їдкої натрію, далі – їдкий калій, алюміній і сода. Найстійкішими до дії лугів є шлакопортландцементи.

Специфічно діють на цементний камінь розчини магнієвих солей (сульфату та хлориду). Сульфат та хлорид магнію, взаємодіючи з гідроксидом кальцію, утворюють малорозчинний гідроксид магнію. Одночасно знижується рН середовища, що сприяє розчиненню та гідролізу новоутворень в цементному камені.

При 1-2% розчинах хлористого магнію реакційна ємність невелика, а тому реакція між іонами магнію та OH^- відбувається на зовнішній поверхні. При цих концентраціях в порах каменю утворюється пухкий гідроксид магнію, шар якого не є значною перешкодою для дифузії гідроксиду кальцію до поверхні каменю. Якщо концентрація розчинів хлористого магнію сягає 5% і більше, то реакційна ємність системи є настільки значною, що гідроксиду кальцію, який поступає із внутрішніх шарів до поверхні цементного каменю, стає недостатньо для своєчасної нейтралізації хлористого магнію. А тому іони магнію будуть проникати вглибину і руйнувати всі гідратні новоутворення цементного каменю. Концентрація іонів магнію у воді, що контактує з цементним каменем, не повинна перевищувати 5 г/л.

Своєрідно діє на цементний камінь розчин сульфату магнію, оскільки на камінь діють не тільки іони магнію, але й сульфатні іони. У поверхневих шарах відбуваються обмінні реакції іонів Mg^{++} та OH^- з утворенням гідроксиду магнію, а у внутрішніх порах – сульфоалюмінатна або гіпсова корозія.

Наявність сульфатів у воді, яка контактує з цементним каменем підвищує розчинність його складових частин та викликає ряд обмінних реакцій, які супроводжуються кристалізацією гідросульфоалюмінату кальцію та гіпсу. Це призводить до їх накопичення в порах і капілярах цементного каменю і в подальшому сприяє утворенню в ньому внутрішніх напруг та руйнуванню (корозія третього виду).

Під дією сульфатних іонів в порах цементного каменю утворюється гідросульфоалюмінат кальцію три- та і моносульфатної форми та двоводний гіпс, тверді кристали яких при високій концентрації сульфат-іона (понад 1500 мг/л) накопичуються в обмеженому поровому прос-

торі і сприяють виникненню розривних зусиль в стінках, що обмежують цей простір.

До фізичних факторів корозії відносять температурні напруження, що виникають в результаті різниці температур, усадочні деформації, які виникають внаслідок порушення термодинамічної рівноваги між оточуючим середовищем і цементним каменем та контракційних процесів, фазові та хімічні перетворення внаслідок різниці хімічних потенціалів, зміни температури та тиску, руйнування цементного каменю через кристалізацію солей в результаті капілярного підсмоктування.

Швидка і правильна оцінка стійкості цементу проти корозії має важливе значення для оцінки його якості в умовах тривалої служби при дії різних агресивних вод. Існує декілька методів вивчення корозії цементів: зміна міцності взірців цементного каменю при зануренні їх в агресивні води; замір довжини призм, які зберігались в різних розчинах; замір деформації плиток із цементного каменю; фільтрація агресивних розчинів через цементний камінь; зовтутування подрібненого взірця цементного каменю з агресивними розчинами; замір капілярного підсмоктування та інші [2,3]. При виборі методу визначення стійкості цементного каменю проти корозії вибирають той, який дає змогу встановити найважливіші для практики властивості та основні явища, що мають місце при даному виді корозії. Для тампонажних цементів, що застосовуються для цементування свердловин, корозійну стійкість оцінюють за зміною міцності тампонажного каменю.

Нами проведені дослідження впливу різних корозійних середовищ на цементний камінь із тампонажного, розширюючого та гіпсоглиноземистого цементів. Для дослідження корозійної стійкості виготовляли взірці розміром $2 \times 2 \times 8$ см, які ставили в ексікатор з різними корозійними середовищами. За взірцями спостерігали протягом двох років з періодичним їх випробовуванням. Корозійне середовище замінювали через кожні два місяці. Взірці зберігались при атмосферному тиску і температурі $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Корозійну стійкість тампонажного каменю оцінювали за зміною міцності на згин та стиск через дві доби, 1 місяць, 6 місяців, 1 рік та 2 роки.

Як корозійне середовище використовували водопровідну воду, водний розчин сульфату натрію з вмістом Na_2SO_4 1800 мг/л, 5%-ний розчин хлористого магнію та модель пластової води хлоркальцієвого типу. Результати досліджень корозійної стійкості тампонажного каменю залежно від типу агресивного середовища представлені в табл. 1-4.

При зберіганні взірців тампонажного каменю у водопровідній воді (табл. 1) спостерігається інтенсивне зростання міцності на згин для всіх типів цементу, особливо після 6 місяців твердіння з подальшою стабілізацією. Аналогічно зростає міцність цементного каменю всіх типів цементів при зберіганні у моделі пластової води хлоркальцієвого типу (табл. 4). При зберіганні взірців тампонажного каменю у вод-

Таблиця 1 – Вплив водопровідної води на корозійну стійкість тампонажного каменю

Тип цементу	Міцність на згин/стиск, МПа				
	2 доби	1 місяць	6 місяців	1 рік	2 роки
Тампонажний	3,01/19,8	3,63/25,1	9,63/28,5	9,72/29,2	9,98/31,5
Розширюючий	2,78/14,1	4,88/23,5	10,4/32,3	10,1/31,5	10,48/32,6
Гіпсоглиноземистий	5,56/32,1	6,53/40,0	5,71/35,0	5,69/32,5	5,86/32,2

Таблиця 2 – Вплив водного розчину сульфату натрію на корозійну стійкість тампонажного каменю

Тип цементу	Міцність на згин/стиск, МПа				
	2 доби	1 місяць	6 місяців	1 рік	2 роки
Тампонажний	2,93/9,43	7,4/19,22	8,9/22,43	9,0/27,82	6,7/21,5
Розширюючий	2,84/9,43	5,59/14,45	8,01/20,2	8,23/21,7	9,07/29,02
Гіпсоглиноземистий	4,63/16,9	7,64/24,7	7,79/29,2	7,92/36,1	8,32/39,2

Таблиця 3 – Вплив 5%-ного розчину хлористого магнію на корозійну стійкість тампонажного каменю

Тип цементу	Міцність на згин/стиск, МПа				
	2 доби	1 місяць	6 місяців	1 рік	2 роки
Тампонажний	3,11/13,8	9,89/35,5	9,15/34,6	6,48/24,5	6,35/23,5
Розширюючий	2,72/8,25	8,21/24,5	8,11/23,9	7,91/23,1	7,93/22,4
Гіпсоглиноземистий	4,55/28,7	9,55/43,02	7,04/33,71	3,7/22,7	2,41/16,2

Таблиця 4 – Вплив пластової води хлоркальцієвого типу на корозійну стійкість тампонажного каменю

Тип цементу	Міцність на згин/стиск, МПа				
	2 доби	1 місяць	6 місяців	1 рік	2 роки
Тампонажний	3,26/10,32	5,31/18,1	6,72/18,4	6,85/19,2	6,02/17,3
Розширюючий	3,15/12,4	6,32/15,37	9,87/21,2	11,38/22,71	11,4/22,81
Гіпсоглиноземистий	4,16/19,3	6,51/25,5	9,12/29,1	10,08/29,6	12,67/36,4

ному розчині сульфату магнію міцність каменю із портландцементу при тривалому зберіганні зменшується, а для решти типів з часом зростає (табл. 2).

Найінтенсивніше знижує міцність тампонажного каменю із гіпсоглиноземистого цементу 5% водний розчин хлористого магнію, а інші типи цементів мають незначну зміну міцності через два роки твердіння (табл.3).

Одночасно із визначенням міцності тампонажного каменю заміряли лінійне розширення взірців із названих матеріалів. При зберіганні у водопровідній воді камінь із тампонажного портландцементу має незначну усадку, а в решті корозійних середовищ – безусадочний. Камінь із розширюючого і гіпсоглиноземистого цементів незалежно від типу корозійного середовища має незначне розширення, причому за абсолютною величиною лінійне розширення каменю із розширюючого цементу у 3-5 разів більше, ніж із гіпсоглиноземистого.

Таким чином, проведені дослідження корозійної стійкості тампонажного, гіпсоглиноземистого та розширюючого цементів у різних агресивних середовищах засвідчили, що камінь із розширюючого цементу корозійно стійкий проти дії водних розчинів сульфату натрію, хлористого магнію, пластової води хлоркальцієвого типу.

Література

1. Бабушкин В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона. – М.: Стройиздат, 1968. – 187 с.
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов – М.: Высшая школа, 1973, -504 с.
3. Булатов А.И., Данюшевский В.С. Тампонажные материалы. – М.: Недра, 1987. – 280 с.