

Б. Г. КЛОЧКО, С. А. БЫЧКОВ, В. А. МОМОТ, А. А. КУШВИД (ДИИТ),
Д. В. ГОРИДЬКО, В. В. ПУНАГИН (ПГАСиА)

ОБЕСПЕЧЕНИЕ СТОЙКОСТИ БЕТОНА В УСЛОВИЯХ АГРЕССИВНОЙ СРЕДЫ

У статті наведено результати експериментально-теоретичних досліджень, спрямованих на підвищення сульфатостійкості бетону споруд, що експлуатуються в умовах сульфатної агресії. Показано, що використання математичної моделі корозійної стійкості бетону дає можливість розрахувати коефіцієнт сульфатостійкості і прогнозувати довговічність залізобетонних конструкцій.

В статье представлены результаты экспериментально-теоретических исследований, направленных на повышение сульфатостойкости бетона сооружений, эксплуатирующихся в условиях сульфатной агрессии. Показано, что использование математической модели коррозионной стойкости бетона дает возможность рассчитывать коэффициент сульфатостойкости и прогнозировать долговечность железобетонных конструкций.

The article presents the results of experimental and theoretical studies, aimed at improvement of anti-sulphate stability of concrete in the structures, operated in conditions of a sulphate aggression. It has been shown that usage of a mathematical model of concrete anti-corrosion stability enables to calculate the ratio of anti-sulphate stability and to forecast the service time of the structures, made from reinforced concrete.

Долговечность бетона и железобетона зависит от большого числа факторов, основными из которых являются условия эксплуатации, вид и состав бетона, а также степень агрессивности грунтовых вод, воздействию которых подвергаются конструкции сооружений.

Как известно [1], основной причиной разрушения бетонных массивов в зоне контакта с грунтовыми водами является коррозия цементной матрицы бетона. Причина этого состоит в образовании гидросульфатоалюмината кальция, взаимодействии извести с магниевыми солями, а также в прямом выщелачивании извести из бетона.

Наибольшее разрушающее действие на бетон независимо от состава и структуры бетона, вида конструкций, характера и величины рабочих нагрузок, условий службы оказывает сульфатная коррозия. По существующим в настоящее время представлениям, из числа солей, входящих в состав агрессивных сред, наиболее опасными для цементного камня являются сульфаты различной природы и концентрации. Разрушение цементной матрицы бетона в сульфатных средах сопровождается образованием кристаллов двуводного гипса и трехсульфатной формы гидросульфатоалюмината кальция. Кристаллизация гипса и гидросульфатоалюмината кальция вызывает разрушение цементной матрицы за счет значительного увеличения объема твердой фазы. По мнению Ф. М. Ли [2], уже одно это обстоятельство яв-

ляется достаточным для объяснения разрушения цементного камня.

Образование и разрушение гидросульфатоалюмината кальция является важным химическим процессом. Изучение минералогического состава образцов цементного камня, хранившихся в сульфатной среде, показало, что цементный камень связывает значительное количество ионов SO_4^{2-} [3]. Чем больше в цементе трехкальциевого алюмината (C_3A), тем больше ионов SO_4^{2-} связывается, т. е. поглощение носит сульфатоалюминатный характер.

Сложность процессов сульфатной коррозии заключается в том, что в сильно минерализованных средах в зависимости от условий происходит образование или перекристаллизация трехсульфатной формы гидросульфатоалюмината кальция, кристаллизация или растворение гипса.

В этой связи разработаны методы повышения долговечности бетона при сульфатной агрессии. Они включают: использование сульфатостойкого цемента, портландцементов с содержанием C_3A не более 5 % и ряда специальных цементов; повышение содержания гипса в цементе с опережающим связыванием алюминатов в пластичном состоянии; увеличение плотности бетона; введение добавок в бетон; использование карбонатных заполнителей.

Эти методы направлены на предотвращение или замедление диффузии сульфат-ионов в бетон, уменьшение содержания алюминатов

кальция или их своевременную реакцию с добавками - компонентами бетона. Сульфатное взаимодействие должно стать составной частью процессов, связанных с формированием структуры цементной матрицы бетона. Следует не столько защищать сооружение от проникновения в бетон сульфатных вод или понижать содержание C_3A в цементе, сколько получить в бетоне цементный камень, в котором вместо гидратированного алюмината будет находиться гидросульфоалюминат. К аналогичному выводу о положительном влиянии на сульфатостойкость цемента при введении гипса пришли В. В. Михайлов и С. Л. Литвер [4].

Целью исследования является определение возможности применения рядовых портландцементов для возведения сооружений, эксплуатирующихся в условиях сульфатной агрессии.

Очевидно, что в общем объеме химических веществ добавки ПАВ относятся к одному из универсальных доступных и гибких способов регулирования процессов производства бетонных и железобетонных изделий и конструкций и повышения их стойкости в агрессивных средах [5].

В этом отношении представляют интерес гидрофобизирующие ПАВ, механизм действия которых рассматривается в аспекте взаимодействия воды с углеводородными радикалами и гидрофобных взаимодействий самих молекул ПАВ, адсорбированных на частицах цемента. Основным принципом гидрофобизации является блокада потенциального слоя клинкерных минералов (предотвращение слипания зерен, увеличение подвижности). Роль таких ПАВ в основном заключается в образовании нерастворимых пленок, покрывающих тончайшими оболочками поверхность пор и капилляров дисперсных систем.

Гидрофобное взаимодействие воды с углеводородными радикалами адсорбированного на частицах цемента гидрофобизирующего ПАВ рассматривается как фактор, обуславливающий ускорение высаливания растворенных в воде ионов или молекул гидратных новообразований, что приводит к увеличению количества зародышей и формированию мелкодисперсной структуры. Для гидрофобизирующих ПАВ, имеющих явно выраженную дифильность, физическая адсорбция является только первой стадией, за которой следует основная для них хемосорбция и даже химическая реакция в объеме. Для добавок этой группы характерно вовлечение углеводородной частью мо-

лекул неполярных воздушных пузырьков и их диспергирование.

Таким образом, состав и строение добавок определяют характер взаимодействия с алюминатной и силикатной составляющими цемента. Способностью к преимущественной локализации на поверхности алюминатной составляющей обладают добавки, не реагирующие с Ca^{2+} , но содержащие функциональные группы, дающие комплексы с Al^{3+} , а также нерастворимые продукты взаимодействия полиэлектролита с Ca^{2+} , если в их составе остаются свободные полярные активные группы, закрепляющиеся на гидроксильной поверхности гидроалюминатов и гидросульфоалюминатов кальция.

Образование гидросульфоалюминатов при пересыщениях по извести быстро затухает вследствие экранизации поверхности гидратными пленками. Образующиеся коагуляционные структуры мало упрочняются на первых этапах гидратации.

Высокая адсорбционная способность полимеров, содержащих амидные группы, по отношению к продуктам гидратации портландцементного клинкера и особенно к гидроалюминатам кальция обуславливает быстрое образование рыхлых влагоемких коагуляционных структур в цементных суспензиях с этими добавками. Последнее служит причиной лавинного роста начальной прочности цементных паст с амидсодержащими добавками, несмотря на резкое торможение процесса гидратации и образование гидросульфоалюминатов кальция.

Высокомолекулярные ПАВ изменяют условия формирования фазовых контактов в возникающей структуре. При локализации в контактной зоне алифатические высокомолекулярные ПАВ повышают, а ароматические снижают прочность связи гидрат-гидрат и гидрат-подложка или гидрат-гидрат, что сказывается на интегральной прочности структуры.

Говоря об избирательной адсорбции ПАВ на клинкерных минералах и гидратных фазах, нельзя не отметить, что многие исследователи, характеризуя и оценивая эффективность ПАВ, придают большое значение величине ξ -потенциала на поверхности частиц твердой фазы. Для цементов различного минералогического состава значение ξ -потенциала различно, и это должно отражаться на пластификации суспензий.

Избирательный характер действия пластификаторов, замедляющее действие добавок ЛСТ на процессы гидратации и твердения

цементных систем в бетонах обусловили поиск способов повышения эффективности добавок путем модифицирования. В основе способов лежат очистка от сопутствующих редуцирующих веществ, фракционирование, введение в состав дополнительных функциональных групп, перевод в другое основание по валентности катиона, окисление азотсодержащими веществами, механохимическая обработка и др. Однако большинство способов не получило широкого производственного внедрения. Предложенные технологические схемы модифицирования осуществимы в лабораторных условиях и мало приемлемы в промышленных масштабах из-за сложности получения, удорожания конечного продукта, потери основных составляющих в процессе переработки.

Невозможность получения универсальной однокомпонентной добавки для цементов различного минералогического состава, способной создавать пластифицирующий эффект с повышением стойкости затвердевшего бетона в условиях агрессивных сред, является основной причиной поиска эффективных добавок для таких систем. Повышение эффективности однокомпонентных добавок ПАВ возможно, с одной стороны, их модифицированием. Вторым путем повышения эффективности, универсальности, многофункциональности добавок в цементных системах является создание комплексных добавок на основе преимущественного действия одной добавки или полифункциональных комплексных модификаторов с равноценным вкладом каждого компонента в суммарное его действие, подбор компонентов комплексной добавки с достижением синергизма действий на цементные системы.

Изучение процессов коррозионного разрушения бетона с использованием активного комплекса, протекающих под воздействием агрессивных грунтовых вод, содержащих сульфат-ионы, позволило рассмотреть и определить характер и степень разрушения железобетонных конструкций в зависимости от различных параметров агрессивной среды, свойств самого бетона и условий его испытания.

Влияние вида цемента, количественного содержания активного комплекса, включающего ПАВ и минеральный наполнитель, концентрации сульфат-ионов в среде на стойкость бетона исследовали в условиях одностороннего и всестороннего воздействия агрессивной среды на образцы. На основании

полученного экспериментального материала построена статистическая математическая модель исследуемого процесса.

Для получения математической модели процессов коррозионной стойкости бетона использовался метод факторного планирования эксперимента, сущность которого состоит в варьировании всех факторов, влияющих на процесс по определенному плану, представлении математической модели в виде линейного полинома и исследовании последнего методом математической статистики.

Общий вид статистической математической модели в таком случае выражается линейным полиномом

$$Y = b_0 + b_1x_1 + \dots + b_ix_i + \dots + b_nx_n, \quad (1)$$

где b_0 – свободный член; b_i – линейные эффекты ($i = 1, 2, \dots, n$); n – число факторов.

В качестве выходной переменной Y выбран коэффициент сульфатостойкости. По результатам предварительных исследований выбраны факторы, наиболее существенно влияющие на коррозию бетона: x_1 – содержание C_3A в портландцементе; x_2 – содержание сульфат-ионов в агрессивной среде; x_3 – содержание в песке частиц $CaCO_3$; x_4 – количественное содержание активного комплекса.

Область применения этих факторов с учетом данных предварительных экспериментов определена границами: $5 = x_1 = 8$; $2 = x_3 = 10$; $1 = x_2 = 20$; $10 = x_4 = 50$.

Для удобства выбираем параметры, соответствующие каждому значению экспериментальных данных. Принцип соответствия между экспериментальными данными и параметрами таков: возрастающему значению экспериментальных данных должно соответствовать большее значение параметра. Причем, если экспериментальные данные лежат в четко выраженной группе конкретных данных, то этому исходному данному соответствует код группы. По возрастанию или убыванию значения параметра можно определить, как возрастает или убывает значение экспериментального данного и как это влияет на коэффициент сульфатостойкости K_c . Принятые обозначения сведены в табл. 1.

Обработка полученных данных позволила вывести уравнение, связывающее сульфатостойкость бетона с параметрами агрессивной среды (содержание сульфат-ионов) и характеристиками самого бетона (содержание C_3A , цемента,

количественное содержание активного комплекса в бетоне и CaCO_3 в мелком заполнителе):

$$Y = 0,9552 - 0,3438 \cdot 0,1x_1 + 0,6292 \cdot 0,1x_2 - 0,1709 \cdot 0,1x_3 + 0,71x_4 \quad (2)$$

Таблица 1

Принятые обозначения параметров

Факторы, влияющие на процесс	Группа экспериментальных значений	Код группы
Содержание в цементе C_3A , %	< 5	-1
	> 5	1
Содержание в растворе ионов SO_4^{2-} , г/л	2	-2
	6	-1
	10	0
	14	1
Содержание в мелком заполнителе CaCO_3 , %	18	2
	≤ 2,5	-2
	5	-1
Содержание активного комплекса, % от массы цемента	7,5	0
	10	1
	10	-1
	30	0
	50	1

Обработка полученных данных позволила вывести уравнение, связывающее сульфатостойкость бетона с параметрами агрессивной среды (содержание сульфат-ионов) и характеристиками самого бетона (содержание C_3A , цемента, количественное содержание активного комплекса в бетоне и CaCO_3 в мелком заполнителе):

$$Y = 0,9552 - 0,3438 \cdot 0,1x_1 + 0,6292 \cdot 0,1x_2 - 0,1709 \cdot 0,1x_3 + 0,71x_4 \quad (2)$$

Проверка на адекватность показала хорошую сходимость результатов модели. Отклонение расчетного значения K_c от экспериментального во всем диапазоне испытанных условий не превышает $\Delta K_c = \pm 0,1$.

Переведенное в физический масштаб, уравнение (2) принимает вид:

$$K_c = 0,9552 - 0,3438\text{C}_3\text{A} + 0,6292\text{CaCO}_3 - 0,1709\text{SO}_4 + 0,71\text{AK} \quad (3)$$

Большее влияние на коэффициент сульфатостойкости образцов бетона оказывает активный комплекс (x_4); следующее по значению влияние оказывает содержание CaCO_3 в мелком заполнителе. Знак минус указывает на обратный характер зависимости сульфатостойкости от содержания C_3A в цементе.

Использование математической модели коррозионной стойкости бетона дает возможность рассчитывать коэффициент сульфатостойкости и прогнозировать долговечность железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в условиях сульфатной агрессии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Москвин В. М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев, Е. А. Гузев. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.
2. Ли Ф. М. Химия цемента и бетона. – М.: Стройиздат, 1961. – 645 с.
3. Taylor H.F.W. Chemistry of Cement Hydratation // 8-th Inter. Congr. on the Chem. of Cement. – Rio-de-Janeiro, – 1986. – P. 82–110.
4. Михайлов В. В. Расширяющийся и напрягающийся цементы и самонапряженные железобетонные конструкции / В. В. Михайлов, С. Л. Литвер. – М.: Стройиздат, 1971. – 195 с.
5. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. – М.: Стройиздат, 1990. – 395 с.

Поступила в редколлегию 02.03.04.